

DE3539385

Publication Title:

Process for preparing water-soluble polymer gel particles

Abstract:

Abstract not available for DE3539385

Abstract of corresponding document: US4690788

A novel process for preparing particles of polymer gel prepared by polymerizing an aqueous solution of water-soluble vinyl monomers which comprises breaking the polymer gel into particles with a breaker device wherein the gel is cut into strips by a pair of rollers having a plurality of annular projections or grooves on their surfaces, the rollers rotating in an opposite direction to each other to engage each other and cut off the gel fed between the rollers, and the strips are then cut into particles by a combination of a fixed cutting blade and a rotating cutting blade. The obtained gel particles are further pulverized into fine round or particles spherical in a vertical type cutter comprising at least one vertically fixed cutting blade and a rotary cutting blade arranged rotatably and vertically, a clearance being provided between an edge of the rotary cutting blade and an edge of the fixed blade.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 35 39 385 A1

⑯ Int. Cl. 4:
B 29 B 11/02
C 08 F 20/02
C 08 F 2/10

Behördeneigentum

DE 35 39 385 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
06.11.84 JP 233560/84 06.11.84 JP 233561/84
13.11.84 JP 239229/84

⑯ Anmelder:
Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

⑯ Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑯ Erfinder:
Yada, Akira, Kusatsu, Shiga, JP; Matsumoto,
Shusaku, Kyoto, JP; Kawamori, Yoshihiro, Joyo,
Kyoto, JP; Saito, Takeo, Nagaokakyo, Kyoto, JP;
Nishiyama, Tadashi; Adachi, Yoshitugu, Kyoto, JP

⑯ Verfahren zur Herstellung von Polymergelteilchen

Verfahren zur Herstellung von Teilchen aus einem Polymergel, das durch Polymerisieren einer wässrigen Lösung von wasserlöslichen Vinylmonomeren hergestellt worden ist, das umfaßt das Aufbrechen des Polymergels in Teilchen mittels einer Brechvorrichtung, in der das Gel zu Streifen geschnitten wird mittels eines Walzenpaares mit einer Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen oder Rillen auf ihren Oberflächen, die sich unter Eingriff ihrer Oberflächen ineinander in entgegengesetzter Richtung drehen, so daß sie das zwischen die Walzen eingeführte Gel abschneiden, und in dem die Streifen dann zu Teilchen zerschnitten werden durch eine Kombination aus einer fixierten Schneideklinge und einer sich drehenden Schneideklinge. Die erhaltenen Gelteilchen können zu feinen Teilchen weiter pulverisiert werden mittels einer vertikalen Schneidevorrichtung, die mindestens eine vertikal fixierte Schneideklinge und eine drehbar und vertikal angebrachte rotierende Schneideklinge mit einem Zwischenraum zwischen ihrer Schneide und der Schneide der fixierten Klinge aufweist.

DE 35 39 385 A1

1 T 55 223

Anmelder: DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.
55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu/Japan

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

1. Verfahren zur Herstellung von Polymergelteilchen aus einem wässrigen Polymergel, das durch Polymerisieren einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren hergestellt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymergel so in eine ein Paar Walzen aufweisende Walzenschneideeinrichtung eingeführt wird, daß das Polymergel von dem Walzenpaar erfaßt wird, die eine Vielzahl von Vorsprüngen (Erhebungen) oder Rillen (Ausnehmungen) in vorgegebenen Intervallen auf ihren Oberflächen aufweisen und sich in entgegengesetzter Richtung zueinander so drehen, daß sie ineinander eingreifen, wodurch das Polymergel in Streifen geschnitten wird, und daß die Streifen in Stücke geschnitten werden durch eine Kombination aus einer fixierten Schneideklinge und einer sich drehenden Schneideeinrichtung, wobei die fixierte Schneideklinge sich in axialer Richtung der Walzenschneidevorrichtung über mindestens die volle Länge der Walzenschneidevorrichtung erstreckt und die sich drehende Schneideeinrichtung einen drehbaren zylindrischen Körper aufweist, der auf seinem Umfang mit mindestens einer sich in axialer Richtung erstreckenden Schneideklinge versehen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation auf einem sich bewegenden Träger durchgeführt wird und daß das gebildete Polymergel kontinuierlich in die Walzenschneidevorrichtung einge-

1 führt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch Bestrahlung der 5 wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren mit ultravioletter Strahlung durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Zerschneiden in Streifen und 10 das Zerschneiden zu Stücken durchgeführt werden, während kalte Luft mit einer Temperatur von nicht mehr als 25°C eingeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch 15 gekennzeichnet, daß die erhaltenen Polymergelstücke weiter getrocknet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Polymergelstücke zu 20 feinen Teilchen weiter pulverisiert werden mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, die umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine in dem Gehäuse in vertikaler Richtung angeordnete vertikal fixierte Schneideklinge, mindestens eine drehbar und vertikal in dem Gehäuse vorge- 25 sehene drehbare Schneideklinge, die so angeordnet ist, daß der Spielraum zwischen der Schneide der drehbaren Schneideklinge und der Schneide der fixierten Schneide- klinge minimal ist, wobei die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ einen Aufenthaltsraum aufweist, in dem 30 die zu pulverisierenden Polymergelstücke verbleiben, wo- bei die Verweildauer der Polymergelstücke in dem Aufent- haltsraum mindestens 3 min beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, 35 daß die Polymergelstücke kubische Stücke mit einer Größe von 3 bis 20 mm sind, die durch kontinuierliches Zer- schneiden eines Polymergels erhalten wurden, das herge-

1 stellt wurde durch Polymerisation einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren in Form einer dünnen Schicht auf einem sich bewegenden Träger, und daß sie mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zu 5 Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm pulverisiert werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch Bestrahlung der dünnen 10 Schicht der wäßrigen Lösung mit ultravioletter Strahlung durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke kontinuierlich 15 pulverisiert werden, während kalte Luft mit einer Temperatur von nicht mehr als 25°C durch die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ geleitet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch 20 gekennzeichnet, daß die erhaltenen feinen Teilchen weiter getrocknet werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke kubische Stücke 25 mit einer Größe von 3 bis 20 mm sind, die durch Zerschneiden eines Acrylamidpolymergels erhalten wurden, das hergestellt wurde durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung eines Monomeren der Acrylamid-Reihe, und daß die Pulverisierung mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen 30 Typ zu feinen Teilchen durchgeführt wird, indem man die Stücke aus einem Acrylamidpolymergel zusammen mit mindestens einem Vertreter einführt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einer alkalischen Substanz und einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder einer 35 Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,

1 daß die erhaltenen feinen Teilchen weiter getrocknet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder die Ver-
bindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, ein Ver-
treter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die be-
steht aus einem Sulfit, einem Hydrogensulfit, einer Mer-
capto-enthaltenden Verbindung und einer Amino-enthaltenden
10 Verbindung.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch
gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung eines wasserlösli-
chen Vinylmonomeren einen Polyoxyalkylen-distyrolierten-
15 Phenyläther enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch
gekennzeichnet, daß das Polymergel mit einem Polyoxyalky-
len-distyrolierten-Phenyläther bedeckt wird.

20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke mit einem Poly-
oxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther bedeckt werden.

25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, da-
durch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung eines was-
serlöslichen Vinylmonomeren einen Polyoxyalkylen-distyro-
lierten-Phenyläther enthält und daß die Polymerisation
durchgeführt wird durch kontinuierliche Einführung der
30 wässrigen Lösung in Form einer Schicht auf einen sich be-
wegenden Träger, der auf seiner Oberfläche mit einer
Schicht aus einem Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren
versehen ist und daß das gebildete Polymergel kontinuier-
lich von dem sich bewegenden Träger abgezogen wird.

35 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,
daß das von dem sich bewegenden Träger abgezogene Polymer-
gel mit einem Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther

1 bedeckt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke Acrylamidpolymergelstücke mit einer Größe von 3 bis 20 mm sind und in die vertikale Schneidevorrichtung eingeführt werden zusammen mit einer alkalischen Substanz oder einer Mischung aus einer alkalischen Substanz und einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff aufweist oder aktiven Wasserstoff bilden kann, und daß die erhaltenen feinen Teilchen, die eine Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm haben, mittels eines Schaufelrührers gemischt werden, um dadurch eine partielle Hydrolyse des Acrylamidpolymeren zu bewirken, wobei der Schaufelrührer eine Innenwand, die mit einem Film aus einem Fluor enthaltenden Copolymeren bedeckt ist, und Schaufeln, deren Befestigungswinkel an der Welle variabel ist, aufweist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Teilchen aus einem partiell hydrolysierten Acrylamidpolymeren, die aus dem Schaufelrührer herausgenommen worden sind, durch Heißluft getrocknet werden.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Film aus einem Fluor enthaltenden Copolymeren auf seiner rückwärtsen Oberfläche mit einer Schicht aus einem Licht reflektierenden Metall versehen ist und daß das Mischen der feinen Teilchen mittels des Schaufelrührers unter Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durchgeführt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Teilchen zusammen mit einer alkalischen Substanz oder einer Mischung aus einer alkalischen Substanz und einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff aufweist oder aktiven Wasserstoff bilden kann, in den Schaufelrührer eingeführt werden.

1 T 55 223

Anmelder: DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.
55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu/Japan

5

10 Verfahren zur Herstellung von Polymer-
gelteilchen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
15 Polymergelteilchen, insbesondere pulverisierten Gelen von
wasserlöslichen Vinylpolymeren, sie betrifft speziell
ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen wasser-
löslichen Vinylpolymeren ohne Verschlechterung der Quali-
tät der Polymeren und ohne Herabsetzung des Molekularge-
20 wichtes und unter Verringerung des Klebens der Polymerteil-
chen aneinander.

Wasserlösliche Acrylpolymer, insbesondere Acrylamidhomo-
polymere, Copolymer aus einem größeren Anteil Acrylamid
25 und anderen copolymerisierbaren Monomeren oder Alkali-
hydrolyse-Produkte dieser Acrylamidhomopolymeren und
-copolymere werden in großem Umfange als Klebemittel,
Viskositätsbuilder, Bodenverbesserer, Abwasserbehandlungs-
mittel, Agentien zur Gewinnung bzw. Abtrennung von Rohöl
30 und dgl. verwendet. Diese wasserlöslichen Acrylamidpoly-
meren wurden bisher hergestellt durch Polymerisation
in Masse, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisa-
tion oder Lösungspolymerisation. Im allgemeinen wurde
hauptsächlich die Polymerisation von wäßrigen Lösungen
35 von Monomeren angewendet, da Polymere mit einem hohen
Molekulargewicht erhalten werden.

- 1 Zur Herstellung von Polymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht und darüber hinaus mit einer guten Wasserlöslichkeit mittels der wässrigen Lösungspolymerisationsmethode, muß eine Vernetzungsreaktion in der Polymerisationsstufe
- 5 soweit wie möglich verhindert werden. In dieser Hinsicht ist es erwünscht, die Herstellung der Polymeren unter verhältnismäßig milden Bedingungen durchzuführen, beispielsweise durch Polymerisation bei einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration eines Monomeren.

10

In den letzten Jahren sind vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, beispielsweise im Hinblick auf die Transportkosten und die Lagerkosten, wasserlösliche Polymere mehr in Form eines Pulvers als in Form einer wässrigen Lösung gefragt. Die Polymerisation in wässriger Lösung bei einer niedrigen Monomerkonzentration hat den Nachteil, daß die erhaltenen Polymeren getrocknet werden müssen, um eine große Menge Wasser beim Pulvern zu verdampfen, was zu einer Erhöhung der Energiekosten für die Pulverierung führt.

In der Regel werden auch partiell hydrolysierte Acrylamidpolymere hergestellt durch partielles Hydrolysieren von Acrylamidpolymergelen unter Verwendung von alkalischen Materialien oder dgl. Auch in diesem Falle ist die Verwendung von Polymergelen mit einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration an Polymeren erwünscht, da dafür gesorgt werden muß, daß das alkalische Material in das Innere der Gele eindringt, um so die partielle Hydrolyse gleichmäßig zu bewirken. Andererseits hat die Verwendung der Polymergele mit einer niedrigen Konzentration den Nachteil, daß die Energiekosten für die Verdampfung von Wasser zunehmen und daß die Polymergelteilchen aneinander haften unter Bildung von Agglomeraten und daß die Agglomeration den 35 Trocknungswirkungsgrad in der Stufe der Trocknung der Teilchen merklich herabsetzt.

- 1 Um die obengenannten Mängel zu eliminieren, wurden Versuche mit einem Verfahren zur Durchführung der Polymerisation bei einer möglichst hohen Monomerkonzentration durchgeführt und es wurden Versuche zur Verringerung
- 5 der Energiekosten in der Stufe der Pulverisierung durchgeführt.

Vinylmonomere, wie z.B. Acrylamid und Acrylsäure, haben eine ausgeprägte Neigung zur Vernetzung unter Bildung

10 einer dreidimensionalen Struktur. Daher mußte in der Praxis, um das Auftreten einer Vernetzung zu verhindern, die Polymerisation unvermeidlich unter milden Bedingungen, insbesondere bei einer verhältnismäßig niedrigen Monomerkonzentration, beispielsweise bei einer Konzentration von

15 höchstens 20 bis 30 Gew.-% für anionische oder nicht-ioni- sche Monomere, durchgeführt werden.

Die Polymerisationsprodukte, die erhalten werden, wenn man eine wäßrige Monomerlösung, die Acrylamid allein oder

20 hauptsächlich Acrylamid in einer niedrigen Konzentration, wie oben erwähnt, enthält, polymerisiert, liegen vor in Form eines harten oder elastischen Gels ohne Fließfähigkeit. Wenn nun Wasser aus dem erhaltenen massiven oder folien- artigen Polymergegel ohne mechanisches Zerbrechen desselben

25 zu Stücken entfernt wird, muß das Gel für einen sehr lan- gen Zeitraum bei hohen Temperaturen stehengelassen werden. Die Folge davon ist, daß das Molekulargewicht abnimmt und eine Vernetzung auftritt beim Erhitzen zum Trocknen, wodurch der Handelswert der Produkte deutlich sinkt. Es

30 wurde daher allgemein ein Verfahren angewendet, bei dem nach dem groben Pulverisieren des massiven oder folien- artigen Polymergeels zu groben Teilchen mittels irgend- welcher mechanischer Vorrichtungen das Wasser durch Wärme- trocknen aus den Teilchen entfernt wird. Bei einem allge- mein angewendeten Trocknungsverfahren wird ein durch Poly- merisation erhaltenes Polymergegel mittels eines Extruders,

35 wie z.B. eines Fleischwolfes, in eine strangartige Form

1 gebracht und dann durch Erhitzen getrocknet. Die Verwen-
5 dung des Extruders ist jedoch nicht immer zufriedenstel-
lend, insbesondere dann, wenn das Polymere sehr hart ist,
weil die Reibung an der Wandoberfläche des Extruders groß
15 ist, so daß nicht nur der Maschinenwirkungsgrad abnimmt,
sondern auch das Polymergel selbst abgebaut (verschlech-
tert) wird als Folge der Reibungswärme oder als Folge
mechanischer Kräfte, was zu einer Herabsetzung des Moleku-
larpolymeres als Folge einer Molekülspaltung führt.

10

Um den Reibungswiderstand der Vorrichtungen herabzuset-
zen, wurde bereits vorgeschlagen, ein Schmiermittel, wie
z.B. Polyethylenglykol oder nicht-ionische oberflächenak-
tive Agentien, beim Extrudieren des Polymergels zu ver-
15 wenden. Zur Erzielung eines zufriedenstellenden Effektes
muß jedoch eine große Menge Schmiermittel verwendet werden
und dies bringt unerwünschte Ergebnisse mit sich, wie z.B.
eine Verringerung der Reinheit, eine Zunahme der Schmierig-
keit des Polymerpulvers und eine Verringerung der freien
20 Fließfähigkeit des Polymerpulvers.

Aus diesen Gründen war es erforderlich, ein Verfahren zur
Pulverisierung von Polymergelen zu entwickeln, bei dem
ein Abbau bzw. Verschlechterung als Folge von Reibungs-
25 wärme und mechanischen Kräften und eine Herabsetzung des
Molekulargewichtes nicht auftreten.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die obengenannten
Probleme, wie z.B. den Abbau bzw. die Beeinträchtigung
30 der Polymergelle, hervorgerufen durch Reibungswärme und
mechanische Kräfte, beim Zerbrechen oder Pulverisieren
der Gele, und die Verringerung der Reinheit und des
Fließvermögens (der Rieselfähigkeit) der Polymeren und
die Zunahme der Schmierigkeit des Pulvers, die auftreten,
35 wenn ein Schmiermittel beim Pulverisieren der Gele ver-
wendet wird, zu lösen.

10.08.11.85

-5-

3539385

1 Ziel der Erfindung war es ferner, ein Verfahren zur
leichten Pulverisierung von wässrigen Gelen von wasserlös-
lichen Vinylpolymeren ohne Abbau bzw. Verschlechterung
der Polymeren und ohne Verringerung des Molekulargewich-
tes zu schaffen. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht
darin, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen
Gelen von wasserlöslichen Vinylpolymeren zu schaffen,
die nicht aneinander und an einer Apparatur haften, die
leicht getrocknet werden können unter Bildung von trok-
kenen Pulvern, ohne daß eine unerwünschte Vernetzung
der Polymeren auftritt.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfin-
dung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

15 Gemäß einem der Hauptaspekte betrifft die vorliegende
Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymergel-
teilchen aus einem wässrigen Polymergel, das durch Polymeri-
sieren einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinyl-
monomeren hergestellt worden ist, das dadurch gekennzeich-
net ist, daß das Polymergel in eine Walzenschneidevorrich-
tung, die ein Paar Walzen aufweist, so eingeführt wird,
daß das Polymergel von dem Walzenpaar ergriffen wird, das
eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen (Erhebungen)
20 oder Rillen (Ausnehmungen) in vorgegebenen Abständen auf
ihren Oberflächen aufweisen und sich entgegengesetzt zu-
einander drehen, wobei sie ineinander eingreifen (mitein-
ander in Kontakt kommen), um dadurch das Polymergel in
Streifen zu schneiden, und daß die Streifen zu Stücken
25 zerschnitten werden mittels einer Kombination aus einer
fixierten Klinge und einer sich drehenden Schneideein-
richtung, wobei die fixierte Schneideklinge sich in axialer
Richtung der Walzenschneidevorrichtung erstreckt
30 und die sich drehende Schneideeinrichtung einen drehbaren
zylindrischen Körper aufweist, der auf seinem Umfang mit
mindestens einer sich in axialer Richtung erstreckenden

1 Schneideklinge versehen ist.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die dabei erhaltenen Polymergelstücke weiter 5 pulverisiert zu Teilchen mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, die umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Schneideklinge, die in dem Gehäuse in einer vertikalen Richtung angeordnet ist, eine sich drehende Schneideklinge, die drehbar und vertikal 10 in dem Gehäuse vorgesehen und so angeordnet ist, daß der Spielraum zwischen ihr und der fixierten Klinge minimal gehalten wird, und ein Sieb, das so angeordnet ist, daß es mit der Innenwand des Gehäuses eine Schneidekammer bildet, durch welches die pulverisierten Gelteilchen ent- 15 nommen werden.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

20 Fig. 1 eine Frontansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäß verwendeten Brechvorrichtung, die eine Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ umfaßt;

25 Fig. 2 eine Schnittansicht entlang der Linie I-I der Fig. 1;

Fig. 3 eine ebene Draufsicht auf die in Fig. 1 dargestellte Brechvorrichtung;

30 Fig. 4 eine Ansicht, die den Eingriffsabschnitt der in Fig. 1 dargestellten Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ erläutert;

35 Fig. 5 eine partiell vergrößerte Ansicht des in Fig. 4 dargestellten Eingriffabschnittes;

1 Fig. 6 eine horizontale schematische Schnittansicht, die eine Ausführungsform einer erfindungsgemäß verwendeten Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zeigt;

5 Fig. 7 eine Schnittansicht entlang der Linie II-II der Fig. 6;

10 Fig. 8 eine Schnittansicht entlang der Linie III-III der Fig. 6;

Fig. 9 eine schematische perspektivische Ansicht eines Gitters, wie es in Fig. 6 dargestellt ist;

15 Fig. 10 eine erläuternde partielle Ansicht einer Ausführungsform eines erfindungsgemäß verwendeten Schaufelrührers; und

20 Fig. 11 eine Schnittansicht entlang der Linie IV-IV der Fig. 10.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf Polymere von wasserlöslichen Vinylmonomeren, wie z.B. auf wasserlösliche Acrylamidpolymere, wie z.B. Copolymeren, die zu mindestens 5 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 30 Gew.-%; 25 aus Acrylamid und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, Homopolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure oder ihren Salzen, wie z.B. Alkalimetallsalzen, wasserlöslichen kationischen Acrylpolymeren und anderen wasserlöslichen Vinylpolymeren bestehen. Zu den Acrylamidpolymeren gehören 30 beispielsweise ein Homopolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten, wie z.B. einem Dialkylacrylamid und Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, ein Copolymeres dieser Monomeren und ein Copolymeres von 35 Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten mit anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren.

- 1 Repräsentative Beispiele für das erfindungsgemäß verwen-
dete wasserlösliche Vinylmonomere sind Acrylamid, Meth-
acrylamid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie
Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure oder ihre
- 5 Salze, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinyl-
sulfonsäure und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure
oder ihre Salze, Dialkylaminoalkylacrylate und -methacry-
late, die Metallsalze, quaternären Salze und Salze mit
Säuren der Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate,
- 10 Dialkylaminoalkylacrylamide, die quaternären Salze und
Salze mit Säuren der Dialkylaminoalkylacrylamide, Diallyl-
aminverbindungen, wie z.B. Salze mit Säuren von Diallyl-
amin und Diallyldialkylammoniumsalze und dgl., die verwend-
baren wasserlöslichen Vinylmonomeren sind darauf jedoch
- 15 nicht beschränkt. Die wasserlöslichen Vinylmonomeren kön-
nen allein oder in Form einer Mischung davon verwendet
werden. Außerdem können die wasserlöslichen Vinylmonomeren
zusammen mit im wesentlichen wasserunlöslichen Monomeren
verwendet werden, so lange die gebildeten Polymeren in
- 20 Wasser löslich sind, wie z.B. hydrophobe Vinylmonomere,
wie Acrylnitril, Acryl- oder Methacrylsäureester, Vinyl-
acetat und Styrol.

Die Polymerisation der wasserlöslichen Vinylmonomeren

- 25 kann nach üblichen Verfahren ohne irgendwelche Beschrän-
kung erfolgen, beispielsweise unter Anwendung eines ther-
mischen Polymerisationsverfahrens, in dem bekannte radika-
lische Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Persulfate
oder Azoinitiatoren, verwendet werden, eines Redoxpolymeri-
sationsverfahrens, in dem bekannte Redoxinitiatoren,
wie z.B. Persulfat/Amin- oder Persulfat/Sulfit-Initiato-
ren verwendet werden, eines Photopolymerisationsverfah-
rens, in dem photoaktivierbare Initiatoren, wie z.B. Benzoin
oder ein Benzoinalkyläther, verwendet werden, und eines
- 30 Strahlungspolymerisationsverfahrens. Im allgemeinen wird
eine wässrige Lösung der Monomeren nach diesen bekannten
Verfahren polymerisiert, mindestens bis die Reaktionsmi-

1 schung ihre freie Fließfähigkeit verliert.

Die Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Lichtstrahlen, wie z.B. ultravioletten Strahlen, insbesondere die Photopolymerisation, die durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durchgeführt wird, die auf eine wässrige Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht angewendet wird, ist vorteilhaft. Da die Induktionsperiode bis zur Initiierung der Polymerisation sehr kurz ist und darüber hinaus die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr hoch ist, verglichen mit anderen Polymerisationsverfahren, ist die für die Polymerisation erforderliche Zeit kurz und es ist möglich, die Polymerisationsapparatur kompakt zu gestalten. Die Photopolymerisation eignet sich auch für die Polymerisation einer wässrigen Monomerlösung mit einer hohen Konzentration. Wenn die Photopolymerisation angewendet wird, ist es ferner möglich, eine kontinuierliche Polymerisation durchzuführen durch kontinuierliche Zuführung einer wässrigen Lösung, die ein Monomeres enthält, und eines Photoinitiators auf einen sich bewegenden Träger, beispielsweise ein endloses Band, in Form einer dünnen Schicht, Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen der dünnen Schicht, um das Monomere zu polymerisieren, und durch kontinuierliches Abziehen der gebildeten Polymer- schicht. In diesem Falle können das Brechen und Pulverisieren des erhaltenen folienartigen Polymergels kontinuierlich durchgeführt werden.

Vom Standpunkt der Produktivität aus betrachtet ist es bevorzugt, daß die Konzentration des erhaltenen wässrigen Polymergels so hoch wie möglich ist. Dies ist auch insofern bevorzugt, als die Klebrigkeit des Gels herabgesetzt wird und dadurch beim Brechen oder Pulverisieren des Gels zu Teilchen verhindert wird, daß die Teilchen aneinander kleben. Im allgemeinen betragen die Konzentrationen des Polymers in dem Gel 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-%, für nicht-ionische Polymere

- 1 und anionische Polymere, wie z.B. Polyacrylamid und ein Copolymeres von Acrylamid und Acrylsäure, und 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-%, für kationische Polymere, wie z.B. ein Copolymeres von Acrylamid und einem
- 5 Dialkylaminoalkylacrylat oder dem Säuresalz oder quaternären Salz davon.

Erfindungsgemäß wird das Polymergel mittels einer Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ, wie nachstehend näher beschrieben, in Streifen geschnitten. Vorzugsweise liegt das durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren erhaltene Polymergel in Form einer dünnen Schicht mit einer Dicke von 2 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm vor, so daß das Polymergel von einem Paar Walzenschneidevorrichtungen, die sich in unterschiedlichen Richtungen gegeneinander unter Eingriff ineinander drehen, glatt ergriffen werden kann. Ein solches folienartiges Polymergel wird erhalten, wenn die wäßrige Monomerlösung in einem schalenartigen oder trogartigen Gefäß oder auf einer Platte oder auf einem sich bewegenden Träger, wie z.B. einem Band, polymerisiert wird. Die Polymerisation auf einem sich bewegenden Band ist bevorzugt, da die dabei erhaltene Polymerfolie kontinuierlich der Schneidevorrichtung zugeführt werden kann und das Brechen und Pulverisieren des Polymergels kontinuierlich durchgeführt werden können.

Im allgemeinen sind wasserlösliche Polymere klebrig und haften an der Wand eines Polymerisationsgefäßes oder an einem sich bewegenden Träger. Vom Standpunkt der Verarbeitbarkeit aus betrachtet ist es erwünscht, daß das gebildete Polymergel sich von dem Gefäß oder dem Träger leicht abziehen läßt. Um die Abziehbarkeit des gebildeten Polymergels zu verbessern, können erfindungsgemäß bekannte Verfahren angewendet werden, beispielsweise die Aufbringung eines Trennmittels in Form einer Schicht auf die Wand eines Polymerisationsgefäßes und die Verwendung eines Polymerisationsgefäßes, dessen Innenwand aus einem polier-

- 1 ten rostfreien Stahl besteht oder mit einem Kunstharsz, wie z.B. Polytetrafluorethylen oder Polytrifluorethylen, überzogen ist.
- 5 Die Herabsetzung der Klebrigkeiit des Polymergels selbst ist ebenfalls erwünscht zur Verhinderung des Aneinanderklebens der pulverisierten Gelteilchen zusätzlich zur Verbesserung der Abziehbarkeit. Die Polymerisation kann in Gegenwart von Agentien zur Verhinderung des Klebens 10 unter Anwendung bekannter Verfahren durchgeführt werden. Die bekannten Verfahren sind jedoch nicht immer zufriedenstellend, weil die bekannten Agentien zur Verhinderung des Klebens eine Kettenübertragungsreaktion auslösen können, wodurch das Molekulargewicht des gebildeten Polymeren 15 herabgesetzt wird.

Es wurde nun gefunden, daß ein Addukt aus einem Alkylenoxid an distyriertes Phenol (ein Polyoxyalkylen-distyriertter Phenyläther) wirksam ist in bezug auf die Herabsetzung 20 der Klebrigkeiit von Polymergelen, und daß dann, wenn der Polyoxyalkylen-distyrierte-Phenyläther einer wäßrigen Lösung von wasserlöslichen Vinylmonomeren, die polymerisiert werden sollen, zugesetzt wird oder wenn das gebildete Polymergel mit dem Polyoxyalkylen-distyrierten-Phenyläther 25 überzogen (bedeckt) wird, die Abziehbarkeit des Polymergels von dem Gefäß oder von dem Träger verbessert wird, und daß ohne daß das Molekulargewicht herabgesetzt wird, und daß verhindert wird, daß die Gelteilchen aneinander haften beim Pulverisieren des Gels oder beim Trocknen der Gelteilchen, so daß das Brechen des Gels und das Pulverisieren und Trocknen der Gelteilchen leicht und wirksam durchgeführt werden können. Wenn die Polymerisation einer wäßrigen Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht auf einem sich bewegenden Träger durchgeführt wird, der auf seiner 30 35 Oberfläche mit einem Film aus einem Tetrafluorethylen/- Ethylen-Copolymeren versehen ist, beispielsweise durch Aufbringen des Copolymeren in Form einer Schicht oder durch

- 1 Befestigen des Copolymerfilms mit einem Klebstoff, kann auch die Abziehbarkeit des gebildeten Polymergels von dem Träger weiter verbessert werden.
- 5 Der erfindungsgemäß verwendete Polyoxyalkylen-distyrolierte-Phenyläther ist eine Art von nicht-ionischen oberflächenaktiven Agentien, er ist jedoch in bezug auf die chemische Struktur und den die Klebrigkeits herabsetzenden Effekt verschieden von nicht-ionischen oberflächenaktiven Agentien, wie sie üblicherweise als Agens zur Verhinderung des Klebens verwendet werden, wie z.B. ein Polyoxyalkylen-alkylphenyläther, wie Polyoxyalkylenoctylphenyl-, -nonylphenyl- oder -dodecylphenyläther, ein Polyalkylenglykol-fettsäureester, wie z.B. Polyalkylenglykolölsäure- oder -stearinsäureester, eine Polyethylenglykolsorbitanfettsäure und ein Polyoxyalkylenalkyläther, wie z.B. Polyoxyalkylenoleyl- oder -lauryläther.
- 10
- 15

Wenn es erwünscht ist, zu verhindern, daß das Polymergel an dem Gefäß oder aneinander haftet, und wenn es erwünscht ist, den Trocknungswirkungsgrad zu erhöhen, ist es bevorzugt, daß die Konzentration der Monomeren so hoch wie möglich ist, mindestens 20 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise wird die Konzentration der Monomeren ausgewählt aus 25 bis 70 Gew.-% entsprechend der Art der Monomeren. Wenn die Monomerlösung weniger als 20 gew.-%ig ist, ist das erhaltene Polymergel selbst sehr weich und es ist schwierig, das Gel zu brechen und zu Teilchen zu pulverisieren, selbst wenn der Polyoxyalkylen-distyrolierte-Phenyläther verwendet wird. Die Monomerkonzentration sollte auch höchstens 80 Gew.-% betragen, da die Wasserlöslichkeit des Polymeren deutlich abnimmt und der Handelswert verloren geht.

35 Beispiele für den Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther, sind Addukte von einer oder mehr Arten von Alkylenoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, an

1 distyrioliertes Phenol.

Der Effekt in bezug auf die Verhinderung des Klebens steht in enger Beziehung zu der Anzahl der Mole des an das di-5 styriolierte Phenol addierten Alkylenoxids. Wenn der HLB-Wert des Alkylenoxidaddukts 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15, beträgt, können die gewünschten Ziele erreicht werden.

10 Der Polyoxyalkylen-distyriolierte-Phenyläther wird in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Polymergels, verwendet. Die Verwendung von übermäßig großen Mengen sollte vermieden werden, weil die Oberfläche der Polymergelteilchen schleimig wird und die Fließ-15 fähigkeit des trockenen Pulvers herabgesetzt wird.

Der Polyoxyalkylen-distyriolierte-Phenyläther kann einer wässrigen Lösung von Monomeren, die polymerisiert werden sollen, zugesetzt werden, wodurch die Abziehbarkeit des 20 gebildeten Polymergels von einem Polymerisationsgefäß verbessert wird. Wenn sich das gebildete Polymergel leicht von dem Gefäß abziehen lässt, es jedoch erwünscht ist, die Klebrigkeit herabzusetzen, um zu verhindern, daß die 25 Gelteilchen beim Brechen oder Pulverisieren des Gels oder beim Trocknen der Gelteilchen agglomerieren, kann die Agglomeration verhindert werden durch Überziehen der Oberfläche des Polymergels mit dem Polyoxyalkylen-distyriolierten-Phenyläther vor dem Brechen des Gels oder durch 30 Überziehen der Oberfläche der Polymergelteilchen damit vor dem Trocknen der Teilchen. Natürlich kann die Polymerisation in Gegenwart des Polyoxyalkylen-distyriolierten-Phenyläthers durchgeführt werden und die Oberflächen des erhaltenen Polymergels und/oder der Gelteilchen können 35 mit dem Polyoxyalkylen-distyriolierten-Phenyläther weiter überzogen werden. Die Verwendung eines sich bewegenden Trägers, dessen Oberfläche mit einem Film aus einem

- 1 Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren versehen ist, bei der Polymerisation ist insofern vorteilhaft, als das Abziehen des Polymergels von dem Träger leichter durchgeführt werden kann und es ferner möglich ist, die Polymerisation, das Brechen des gebildeten Gels, das Pulverisieren der Gelteilchen und das Trocknen kontinuierlich durchzuführen, und auch insofern, als die Umwandlung der Monomeren verbessert wird durch Verwendung des überzogenen Trägers und daß dementsprechend Probleme, wie z.B. die Abnahme der Ausbeute, die auf die Verringerung der Polymerisationsumwandlung zurückzuführen ist, und eine Umweltverschmutzung, die auf restliches Monomeres zurückzuführen ist, eliminiert werden.
- 15 Bei dem Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren (nachstehend abgekürzt als "TFE/Ethylen-Copolymeres" bezeichnet) handelt es sich um eines der Fluor enthaltenden Kunstharze, die physikalischen Eigenschaften des Films davon, insbesondere der Einfluß auf die Polymerisation der Vinylmonomeren, sind jedoch völlig unterschiedlich von denjenigen anderer Fluor enthaltender Harze, wie z.B. Polytetrafluorethylen und Polytrifluorchloroethylen. Es war bisher nicht bekannt oder wurde nicht darüber berichtet, daß TFE/Ethylen-Copolymere als Überzugsmaterial für eine Polymerisationsapparatur zu verwenden, und es gibt auch keine Literatur, die nahelegt, daß der TFE/Ethylen-Copolymer-Überzug ausgezeichnete Polymerisationseigenschaften aufweist, verglichen mit einem generell verwendeten Polytetrafluorethylen-Überzug.
- 30 Die Dicke des TFE/Ethylen-Copolymerfilms auf einem sich bewegenden Träger beträgt in der Regel 10 bis 100 µm, vorzugsweise 25 bis 75 µm.
- 35 In der Regel werden erfindungsgemäß Copolymere von Tetrafluorethylen und Ethylen in einem Gewichtsverhältnis von 4:6 bis 7:3 verwendet.

- 1 Erfindungsgemäß wird ein wässriges Polymergel, das durch Polymerisieren einer wässrigen Lösung von Monomeren erhalten wurde, zuerst zu kleinen Stücken zerbrochen mittels einer spezifischen Brechvorrichtung. Das Polymergel wird
- 5 in eine Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ vom oberen Abschnitt derselben her eingeführt und zu Streifen mit einer Breite von 3 bis 20 mm geschnitten mittels eines Walzenpaars, das eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprünge (Erhebungen) oder Rillen (Ausnehmungen) in vor-10 gegebenen Intervallen auf ihren Oberflächen aufweist und die sich in entgegengesetzter Richtung zueinander drehen, wobei sie ineinander eingreifen, beispielsweise durch Einführen des Gels vom eingreifenden oberen Abschnitt der sich in Abwärtsrichtung drehenden Walzen her, wobei be-15 wirkt wird, daß die Walzen das Gel ergreifen. Wenn das folienartige Polymergel kontinuierlich von einem Ende eines sich bewegenden Trägers, wie z.B. einem endlosen Band, abgenommen wird und dafür gesorgt wird, daß es kontinuierlich von der Walzenschneidevorrichtung ergrif-20 fen wird, ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen und dadurch den Produktionswirkungsgrad zu erhöhen. Die Polymergelstreifen werden dann zu kubischen Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 20 mm zerschnitten. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der25 Erfindung werden die Gelstreifen durch eine Kombination einer fixierten Schneideklinge, die sich in axialer Richtung der Walzenschneidevorrichtung über mindestens die volle Länge der Walzenschneidevorrichtung erstreckt, mit einer sich drehenden Schneideeinrichtung, die einen dreh-30 baren zylindrischen Körper umfaßt, der auf seinem Umfang mit mindestens einer Schneideklinge versehen ist, die sich in axialer Richtung des zylindrischen Körpers erstreckt, zerschnitten.
- 35 In den Fig. 1 bis 5, die eine Ausführungsform einer erfindungsgemäß verwendeten Brechvorrichtung zeigen, wird ein Polymergel in die Brechvorrichtung vom oberen Abschnitt

1 derselben her eingeführt. Das eingeführte Gel wird mit-
tels einer Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ, die aus
einem Paar Walzen 3 und 4 besteht, zu Streifen zerschnit-
ten.

5

Wie in Fig. 3, insbesondere in den Fig. 4 und 5, darge-
stellt, haben die Schneideklingen der Schneidevorrichtung
die Form von ringförmigen Vorsprüngen (Erhebungen) oder
ringförmigen Rillen (Ausnehmungen) auf jeder der Walzen
10 3 und 4, so daß die Vorsprünge (Erhebungen) der einen
Walze in die Rillen (Ausnehmungen) der anderen Walze ein-
greifen. So hat beispielsweise ein Paar der ineinander
eingreifenden Walzen die gleichen Dimensionen und dreht
sich mit der gleichen Geschwindigkeit in entgegengesetzter
15 Richtung zueinander, so daß das eingeführte Polymergegel
von der Schneidevorrichtung erfaßt wird. Die Breite, Tie-
fe und Höhe des Vorsprungabschnitts und des Rillenab-
schnitts werden je nach der gewünschten Größe des gebro-
chenen Polymergegels festgelegt. So beträgt beispielsweise
20 in der Fig. 5 die Breite X_1 etwa 2 bis etwa 10 mm, und
die Tiefe X_4 der Rille (Ausnehmung) beträgt etwa 10 bis
etwa 15 mm und die Höhe X_5 des Vorsprungs beträgt etwa
10 bis 15 mm. Auch greift ein Paar der Walzen 3 und 4 in
der Regel so ineinander ein, daß ein Spielraum X_3 ver-
25 bleibt, der erforderlich ist, um das Polymergegel innerhalb
des Bereiches von etwa 10 bis etwa 25 mm hindurchzuleiten.
Die Walzen 3 und 4 werden in der Pfeilrichtung, wie in
Fig. 2 dargestellt, gedreht durch Drehen von Rotations-
wellen 8a und 8b und das eingeführte Polymergegel wird da-
30 von ergriffen und nach unten gezogen, wodurch das Gel
leicht zu Streifen zerschnitten wird.

Das mittels der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ zu
Streifen zerschnittene Polymergegel wird dann vom Umfang
35 des ringförmigen gerillten Abschnittes 9a durch die
Oberkanten von Kämmen 5 und 6, wie in Fig. 2 dargestellt,
abgezogen und durch den Raum zwischen dem Kamm 5 und

- 1 dem Kamm 6 nach unten zu einer fixierten Schneideklinge 2 geführt, die am unteren Ende des Kammes 6 vorgesehen ist. In der Regel haften die Gelstreifen nicht an der Oberfläche der ringförmigen Vorsprungabschnitte 9b der
- 5 Walzenschneidevorrichtung. Abschnitte der unter die Position für die feste Klinge 2 transportierten Streifen werden durch die Schneidekraft, die zwischen der festen Klinge 2 und den drehbaren Schneideklingen 1 wirkt, die auf dem Umfang eines zylindrischen Körpers 10 vorgesehen sind,
- 10 der durch eine Welle 7 gedreht wird, abgeschnitten unter Bildung von kleinen Stücken, insbesondere kubischen Stücken mit einer Größe von etwa 3 bis 20 mm.
Die Form des Querschnittes des Gelstreifens wird festgelegt durch die Maschinendimensionen der zusammengebauten
- 15 Walzen 3 und 4, nämlich die Breiten X_1 des Vorsprungs und der Rille, die Höhen X_4 und X_5 , die Tiefe X_2 des Eingriffsabschnittes und die Rotationsgeschwindigkeit der Walzen 3 und 4. Die Schnittlänge, d.h. mit anderen Worten die Länge des abgeschnittenen Stückes in der Längsrichtung
- 20 bei dem Streifen, wird festgelegt durch Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit der Walzen 3 und 4, der Rotationsgeschwindigkeit des sich drehenden Körpers 10, der sich mit einer mit den Walzen 3 und 4 harmonisierten oder synchronisierten Geschwindigkeit dreht, der Anzahl der
- 25 Klingen (6 Klingen in Fig. 2), die auf dem sich drehenden Körper 10 vorgesehen sind, und der Breite des Zwischenraums zwischen der Klinge 1 und der fixierten Klinge 2.

Die auf diese Weise erhaltenen kubischen Polymergelstücke 30 können dann getrocknet werden unter Bildung von trockenen Teilchen aus wasserlöslichen Vinylpolymeren. Zur Erhöhung des Trocknungswirkungsgrades oder zu anderen Zwecken können die feuchten (nassen) Polymergelstücke weiter 35 pulverisiert werden zu Teilchen, insbesondere zu Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm. Erfundungsgemäß erfolgt die Pulverisierung unter Verwendung einer spezifischen Schneidevorrichtung vom

1 vertikalen Typ. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Polymerkonzentration des Gels in der Regel 20 bis 60 Gew.-% für die nicht-ionischen oder anionischen Polymeren oder 50 bis 90 Gew.-% für die kationischen Polymeren.

5

Es ist bevorzugt, daß die durchschnittliche Teilchengröße der Gelstücke, die in die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ eingeführt werden sollen, höchstens 20 mm beträgt. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße mehr als 10 mm beträgt, nimmt das Schneidevermögen der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ ab. Wenn grobe Gelteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mehr als 20 mm im Überschuß in die Schneidevorrichtung eingeführt werden, tritt ein schlechtes Zerschneiden auf und es entsteht ein Circulus vitiosus, wie z.B. die Bildung von Agglomeraten der Gelteilchen in der Schneidevorrichtung und die gleichzeitige Erzeugung von Reibungswärme wegen der Klebrigkeit der Gelteilchen.

20 Die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Schneideklinge, die in dem Gehäuse in einer vertikalen Richtung angeordnet ist, mindestens eine drehbare Schneideklinge, die drehbar und vertikal vorgesehen und so angeordnet ist, daß der Spielraum zwischen ihr und der fixierten Klinge minimal gehalten wird, und ein Sieb (Gitter), das so angeordnet ist, daß es einen Teil der Wände einer Schneidekammer bildet und durch das die pulverisierten Gelteilchen entnommen werden. Die kubischen Stücke werden beispielsweise von einem oberen Abschnitt des Gehäuses her zugeführt und mittels der fixierten Klinge und der drehbaren Klinge in der Schneidekammer, die durch das Sieb (Gitter) und einen Teil der Wände des Gehäuses gebildet wird, pulverisiert und das pulverisierte Gel wird durch die Öffnungen des Siebes (Gitters) entnommen.

35 Unter Bezugnahme auf die Fig. 6 bis 8 werden nachstehend

1 eine Schneidevorrichtung, wie sie zum feinen Unterteilen
der Polymergelstücke verwendet wird, und ein Verfahren
zum feinen Unterteilen der Polymergelstücke näher erläu-
tert. Die Fig. 6 zeigt eine horizontale schematische
5 Schnittansicht einer Schneidevorrichtung vom vertikalen
Typ, wie sie zum feinen Unterteilen des gebrochenen Poly-
mergels verwendet wird, und die Fig. 7 und 8 zeigen ver-
tikale Schnittansichten eines Teils der Schneidevorrich-
tung.

10

In der Fig. 6 zeigt die Ziffer 11 eine drehbare Schneide-
klinge, die Ziffern 12a und 12b zeigen eine erste fixierte
Schneideklinge und eine zweite fixierte Schneideklinge,
die Ziffer 13 zeigt einen Vorschneider, die Ziffer 14
15 zeigt ein Sieb (Gitter), die Ziffer 15 zeigt eine Welle
für die drehbare Klinge 11, die Ziffer 16 zeigt eine
Bodenoberfläche und die Fig. 17 zeigt ein Austragsloch.

Das Strukturmerkmal der in Fig. 6 dargestellten Schneide-
20 vorrichtung besteht darin, daß die Vorrichtung einen
Aufenthaltsraum C mit Mond-Form beim Überblicken
aufweist, der begrenzt ist durch eine Fläche mit dem
gleichen Durchmesser Do wie der Kreisbogen für das
Sieb (Gitter) 14, das auf dem äußeren Umfang entlang des
25 Kreises vorgesehen ist; der durch den sich drehenden
Rotationsschneider 11 gebildet wird und der auch in der
Lage ist, das Polymergel mindestens 3 min lang verweilen
zu lassen, und die Antriebs-Rotationswelle 5 ist vertikal
angeordnet, d.h. mit anderen Worten die Schneidevorrich-
30 tung ist eine solche vom vertikalen Typ.

Gelteilchen mit einer verhältnismäßig großen Größe von
beispielsweise 10 bis 20 mm unter den eingeführten
kubischen Gelteilchen mit einer Größe von 3 bis 20 mm
35 werden durch Drehen der Schneideklinge an der Spitze des
Vorschneiders 13, der an der Welle 15 für die Rotations-
klinge 11 befestigt ist, zerschnitten.

- 1 Ein erster wichtiger Punkt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die einzuführenden kubischen Gelteilchen von der Oberseite der Apparatur her entlang der Achse für die Welle 15 nach unten zur Welle 15 fallen,
- 5 wodurch die eingeführten Teilchen mit einer verhältnismäßig großen Größe selektiv zu Teilchen mit einer Größe von 3 bis 5 mm zerbrochen werden können. Die auf diese Weise gebrochenen Gelteilchen gelangen in und werden erfaßt von dem Zwischenraum mit einer Breite von höchstens 10 1 mm zwischen der sich drehenden Klinge 11 und der ersten fixierten Klinge 12a, die im Körper der vertikalen Schneidevorrichtung angeordnet ist, wie in Fig. 6 dargestellt, um so zerschnitten zu werden. Die so zerschnittenen Polymergelteilchen bewegen sich dann zu der zweiten fixierten
- 15 Klinge 12b durch den Raum A, der definiert ist durch das kreisbogenförmige Sieb bzw. Gitter 14, den durch die sich drehenden Klingen 11 und die fixierten Klingen 12a und 12b gebildeten Kreis in Richtung der Rotation der sich drehenden Klingen 11.
- 20 Der zweite wichtige Punkt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß unter den Polymergelteilchen, die sich in dem Raum A bewegen, die Teilchen mit einer Größe, die geringer ist als die Porengröße D_s des Siebes (Gitters) 25 14 durch die Zentrifugalkraft nach außen zerstreut werden, die Poren des Siebes (Gitters) 14 passieren und aus dem Raum A in das Austragsloch 17 ausgetragen werden, so daß die feinen Teilchen von den groben Teilchen mit einer Größe von mehr als der Porengröße D_s getrennt werden.
- 30 Andererseits gelangen unter den Gelteilchen, die sich in dem Raum A bewegen, die Teilchen mit einer Größe, die größer ist als die Porengröße D_s des Gitters (Siebes) 14 zwischen die zweite fixierte Klinge 12b und die Rotationsklinge 11, so daß sie zu kleineren Teilchen zerschnitten werden, und die zerschnittenen Teilchen gelangen dann 35 in einen Raum B, der durch die Rotationsklinge 11 und den

- 1 Bogen des Kreises definiert wird, der durch das kreisbogenförmige Sieb (Gitter) 14 beschrieben wird. Die Teilchen, die sich in dem Raum B bewegen, gelangen erneut in den Zwischenraum zwischen der ersten fixierten Klinge 5 12 und den Rotationsklingen 11, so daß sie zu kleineren Teilchen zerschnitten werden, danach werden die gleichen Schneidevorgänge wiederholt.

Auf diese Weise werden die Polymergelteilchen mit einer 10 Größe von 3 bis 20 mm, die eingeführt werden, indem man die Teilchen entlang der Achse der Welle 15 in Richtung auf die Rotationswelle 15 fallen läßt, durch das Sieb 14 klassiert in Teilchen mit einer Größe, die geringer ist 15 als die Größe D_s der Poren des Siebes 14, und kontinuierlich aus dem Austragsloch 17 der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ entnommen, so daß das gewünschte Schneiden durchgeführt werden kann.

Der dritte wichtige Punkt der vorliegenden Erfindung be- 20 steht darin, daß die Polymergelteilchen, die eine Größe haben, die größer ist als die Porengröße D_s , und die zer- schnitten werden zur Herabsetzung der Größe mittels der Rotationsklingen und der fixierten Klingen, in den Raum B eintreten und dann in dem Aufenthaltsraum C verbleiben. 25 Die Teilchen, die in dem Aufenthaltsraum C durchschnittlich mindestens 3 min lang verblieben sind, werden erneut mit- tels der Rotationsklingen 11 und der fixierten Klingen 12a und 12b zerschnitten, so daß auf diese Weise die obenge- nannte Schneideoperation wiederholt wird. Da die durch- 30 schnittliche Verweilzeit mindestens 3 min beträgt und da darüber hinaus die Teilchen rund werden, da sie einer Granulationswirkung unterliegen, hervorgeru- 35 fen durch ein sehr starkes Mischen und Rühren, nähert sich die Gestalt des durch Trocknen der feinen Gelteil- chen erhaltenen Pulverprodukts der gewünschten Kugelform. Auf diese Weise hat das erfindungsgemäße Ver- fahren den erwünschten Effekt, daß nicht nur die großen

- 1 Teilchen des Polymergels fein unterteilt werden, sondern daß auch die Gestalt (Form) des fein unterteilten Polymergels sich der Kugelform nähert.
- 5 Im Unterschied zu den repräsentativen und generellen Pulverisievorrichtungen, die sich auf dem Markt befinden, wie z.B. die Hammermühle und die Walzenmühle, ist es bei der erfindungsgemäß verwendeten Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ möglich, die durchschnittliche Verweilzeit für ein zu pulverisierendes Material bei mindestens 3 min zu halten, und daher ist die Anzahl der Schnitte, welche die Gelteilchen erleiden, nicht groß und die Gelteilchen können mit einer sehr geringen Anzahl von Schnitten ausgetragen werden.
- 15 Das Merkmal der Struktur der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ beruht darauf, daß die Verweilzeit für die Pulverisierung kontrolliert (gesteuert) werden kann durch Einstellung des Zwischenraums zwischen der Schneide der 20 Rotationsklinge 11 und der Schneide der fixierten Klingen 12a und 12b, die vertikal um die Rotationsklinge herum angeordnet sind, und durch Änderung der Größe Ds der Öffnungen des Siebes (Gitters) und ferner durch Installierung einer Vielzahl von Schneidevorrichtungen vom vertikalen 25 Typ in Reihe, nämlich durch Hindurchleiten des Polymergels durch die Schneidevorrichtung zwei bis mehrere Male, wodurch leicht eine Pulverisierung zu feinen Teilchen, beispielsweise solchen mit einem Durchmesser von weniger als 1 mm, erfolgen kann. Darüber hinaus wird der erwünschte 30 Effekt erzielt, daß die Gestalt der auf diese Weise erhaltenen feinen Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 1 mm sich der Kugelform nähert. Die Pulverisierungstechnik für Polymergele, bei der eine Pulverisievorrichtung mit einer solchen Struktur verwendet wird, ist 35 bisher noch nicht bekannt.

Die Pulverisierung mit der Schneidevorrichtung vom verti-

1 kalen Typ wird vorzugsweise in Stufen durchgeführt. Wenn
beispielsweise die zerschnittenen Stücke eines Polymergeles
in der ersten Stufe mit der Schneidevorrichtung vom ver-
tikalen Typ pulverisiert werden, die mit einem Sieb mit
5 einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm ausgestattet ist, wer-
den Gelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von
nicht mehr als etwa 3 mm erhalten. Dann werden die Gel-
teilchen mit der Schneidevorrichtung, die mit einem Sieb
mit einem Öffnungsdurchmesser von 2 mm ausgestattet ist,
10 und ferner mit der Schneidevorrichtung, die mit einem
Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm ausgestattet
ist, pulverisiert, so daß rundliche feine Teilchen mit
einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als etwa 1 mm
erhalten werden. Auf entsprechende Weise kann ein feintei-
15 liges Polymergegel mit der gewünschten Teilchengröße erhal-
ten werden durch Auswahl des Siebs entsprechend der ge-
wünschten Teilchengröße.

Bei dem vorstehend beschriebenen Pulverisierungsverfahren
20 tritt kaum eine Staubbildung auf, weil das Polymergegel in
feuchtem Zustand einer Pulverisierung unterworfen wird,
und die Verteilung der Teilchengröße ist auch sehr eng.

Beim Brechen des Polymergeles zu verhältnismäßig großen
25 Gelstücken und anschließendem Pulverisieren der Gelstücke
zu feinen Teilchen, um den Wirkungsgrad zu erhöhen und
zu verhindern, daß die Gelstücke oder die feinen Teilchen
aneinander kleben, ist es bevorzugt, die Temperatur des
Polymergeles so niedrig wie möglich zu halten.

30 Beim Brechen des Polymergeles kann die Temperatur des Gels
beispielsweise tief gehalten werden, indem man das in der
Polymerisationsstufe gebildete Polymergegel ausreichend kühlt
oder das gebildete Polymergegel mit kalter Luft oder dgl.
35 vor dem Einführen in den Brecher zwangskühlt. In der Regel
wird das Polymergegel bei einer Temperatur von 10 bis 30°C,
vorzugsweise von nicht mehr als 20°C, gehalten.

1 Es kann auch kalte Luft, vorzugsweise kalte Luft mit einer Temperatur von nicht mehr als 25°C, durch die Brechvorrichtung geblasen werden, wodurch eine Zunahme der Klebrigkeit des Polymergels, hervorgerufen durch die Reibungswärme beim Schneiden und die Antriebswärme der Walzenschneidevorrichtung sowie die Agglomeration der zerschnittenen Stücke gemildert werden können.

Die gleichen Effekte wie diejenigen, wie sie in der Stufe des Brechens des Polymergels erhalten werden, können in der Stufe der Pulverisierung des gebrochenen Gels erzielt werden, indem man die Temperatur des Gels auf die gleiche Weise wie oben tief hält, beispielsweise durch Zwangskühlen des gebrochenen Gels vor der Pulverisierung oder durch Hindurchleiten von kalter Luft, vorzugsweise kalter Luft von weniger als 25°C, durch die Pulverisierungsstufe.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Polymergel im wesentlichen in feuchtem Zustand fein zerteilt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können daher die Probleme gelöst werden, die bei konventionellen Verfahren auftreten, bei denen das Polymergel nach dem Trocknen desselben pulverisiert wird (nachstehend als "Trockenpulverisierung" bezeichnet), wie z.B. die Staubbildung, die Wärmeerzeugung, hervorgerufen durch das Pulverisieren, und die Herabsetzung des Molekulargewichtes sowie die Bildung von wasserunlöslichem Material, hervorgerufen durch die Wärmebildung. Da die durchschnittliche Verweilzeit in dem Raum C der erfindungsgemäß verwendeten Pulverisievorrichtung mindestens 3 min beträgt und die Pulverisievorrichtung eine solche vom vertikalen Typ ist, kann insbesondere die Bildung von sehr feinem Pulver verhindert werden mit Hilfe von Wasser, das in dem zu pulverisierenden Polymergel eingeschlossen ist, im Unterschied zur Pulverisierung unter Verwendung üblicher Pulverisievorrichtungen, wie sie für die Trockenpulverisierung mit einer kurzen Verweilzeit angewendet werden, und die Form der Teilchen wird

1 während der Pulverisierung vereinheitlicht.

Die Verteilung der Teilchengröße der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Teilchen ist sehr eng und
5 ein solches Ergebnis wurde bei den konventionellen Verfahren bisher nicht erzielt.

Beim Brechen und Pulverisieren im feuchten (nassen) Zustand gemäß der vorliegenden Erfindung wird der größte Teil der
10 während des Brechens und Pulverisierens gebildeten Wärme ersetzt durch die latente Verdampfungswärme des Wassers, das in reichlicher Menge in dem Polymergel eingeschlossen ist (z.B. 30 bis 70 %), wodurch ein ausgeprägter Temperaturanstieg verhindert wird, und durch den Effekt
15 der Verhinderung des Temperaturanstiegs kann eine Verschlechterung des Qualität des Polymeren, beispielsweise eine Abnahme des Molekulargewichtes und eine Bildung von wasserunlöslichem Material, verhindert werden. Dementsprechend weist das erfindungsgemäße Verfahren ausgezeichnete Vorteile in bezug auf die Verhinderung des Abbaus
20 bzw. der Verschlechterung auf.

In der Brechstufe und in der nachfolgenden Pulverisierungsstufe kann Polyethylenglykol, ein nicht-ionisches
25 oberflächenaktives Agens oder ein anionisches oberflächenaktives Agens der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ oder Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zugesetzt werden oder es kann auf die Oberflächen der geschnittenen kubischen Gelstücke aufgebracht werden, je nach Bedarf, um
30 zu verhindern, daß die kubischen Stücke oder die feinen Teilchen aneinander kleben.

Das auf diese Weise erhaltene feinteilige Polymergel wird auf bekannte Weise getrocknet, beispielsweise durch Heißlufttrocknung oder Trocknung im fließenden Strom auf
35 einem Band. In der Regel wird beim Trocknen bei einer Temperatur von 50 bis 150°C für 30 bis 60 min ein Polymer-

1 pulver mit einem Wassergehalt von nicht mehr als 10 Gew.-% erhalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine weitere
5 Pulverisierung oder Aufarbeitung des Pulvers nicht er-
forderlich, sie kann aber natürlich durchgeführt werden,
wenn dies erwünscht ist.

Im Falle von Acrylamidpolymeren gibt es den Fall, daß
10 das feinteilige Polymergel nicht-umgesetztes Acrylamid
enthält und sein Gehalt zu groß ist für die Anwendung
für bestimmte Zwecke. Es wurde nun gefunden, daß das
in dem Acrylamidpolymergel enthaltene restliche Acryl-
amid herabgesetzt werden kann durch Einarbeitung einer
15 alkalischen Substanz und/oder einer Verbindung mit akti-
vem Wasserstoff oder einer Verbindung, die aktiven Was-
serstoff bilden kann, in die Gelteilchen beim Pulverisie-
ren der Gelstücke mit einer durchschnittlichen Größe von
3 bis 20 mm mittels der obengenannten Schneidevorrich-
20 tung vom vertikalen Typ, deren durchschnittliche Verweil-
zeit mindestens 3 min beträgt.

Um zu bewirken, daß Acrylamid mit einer alkalischen Sub-
stanz und/oder einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff
25 oder einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden
kann, chemisch reagiert zur Herabsetzung des Acrylamid-
gehaltes, ist es wichtig, ein Polymergel gleichmäßig
zu pulverisieren und die festen Gelteilchen gleichmäßig
mit dem Reagens zu mischen, das in Form einer Flüssigkeit
30 oder eines Pulvers vorliegt, so daß das Reagens auch
im Innern des Polymergels gleichmäßig verteilt ist.

Beispiele für geeignete alkalische Substanzen sind Natri-
umhydroxid, Kaliumhydroxid, wasserfreie Soda, Natriumphosphat,
35 Natriumborat, Ammoniak und andere alkalische Verbindun-
gen, die Acrylamid hydrolysieren können. Die alkalische
Substanz kann in Form eines Pulvers, in Form von Granulat,
Flocken, in Form einer Flüssigkeit oder Aufschämmung

1 vorliegen. Vom Standpunkt der Vermeidung des Klebens der
Gelteilchen aneinander aus betrachtet wird sie vorzugs-
weise in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung ver-
wendet. Die Menge der alkalischen Substanz wird je nach
5 dem gewünschten Hydrolysegrad festgelegt.

Beispiele für geeignete Verbindungen mit aktivem Wasser-
stoff und Verbindungen, die aktiven Wasserstoff bilden
können, sind Sulfite, Hydrogensulfite, Mercapto-haltige
10 Verbindungen, wie Mercaptopropionsäure, Thioglykol-
säure, Thioglycerin und Thioglykol, Amino-haltige Ver-
bindungen, wie Dimethylamin, Methylethylamin, Diethyl-
amin, Ammoniak, Dibutylamin, Methylethanolamin und Di-
ethanolamin und dgl. Die Verbindungen mit aktivem Wasser-
15 stoff oder die aktiven Wasserstoff bilden können, können
allein oder in Mischung derselben verwendet werden. Die
Verbindungen können in Form eines Pulvers, in Form eines
Granulats, in Form von Flocken, in Form einer Flüssigkeit
oder in Form einer Aufschlämmung verwendet werden. Die
20 Verbindungen werden in einer stöchiometrischen Menge oder
in einem geringen Überschuß, bezogen auf die Gesamtmenge
des (der) in einem Polymergel eingeschlossenen restli-
chen Monomeren, verwendet. Im allgemeinen ist die Verwen-
dung von nicht mehr als etwa 2 Gew.-%, insbesondere von
25 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des (der)
für die Polymerisation verwendeten Monomeren, ausreichend.

Die alkalische Substanz und die Verbindung mit aktivem
Wasserstoff oder die Verbindung, die aktiven Wasserstoff
30 bilden kann, können allein oder in Form einer Mischung
derselben verwendet werden.

Die obengenannten Reagentien, die zur Herabsetzung des
in einem Polymergel enthaltenen restlichen Acrylamids
35 verwendet werden, werden der Schneidevorrichtung vom
vertikalen Typ wie in den Fig. 6 bis 8 dargestellt zuge-
setzt zusammen mit den zu pulverisierenden zerbrochenen

1 Polymergelstückchen. Da die durchschnittliche Verweilzeit
der Gelstücke in dem Raum C der Schneidevorrichtung vom
vertikalen Typ nicht weniger als 3 min beträgt und da
darüber hinaus die Gelstücke stark gemischt und einer
5 starken Rührwirkung ausgesetzt werden, ist es möglich,
das Reagens mit dem in dem Polymergel enthaltenen Acryl-
amid wirksam umzusetzen zur Herabsetzung des Acrylamidge-
haltes. Der Acrylamidgehalt in den auf diese Weise erhal-
tenen feinen Polymergelteilchen ist somit sehr niedrig.

10

Das Polymergel, das mit dem obengenannten Reagens gleich-
mäßig gemischt und durch die Schneidevorrichtung vom
vertikalen Typ fein zerteilt worden ist, kann direkt oder
nach dem Überziehen mit oberflächenaktiven Mitteln auf
15 den Markt gebracht werden oder es kann in einem Trockner,
beispielsweise einem Trockner vom Band-Typ, bis auf einen
Wassergehalt von höchstens 10 Gew.-% getrocknet werden.

Die Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder die aktiven
20 Wasserstoff bilden kann, reagiert stöchiometrisch mit
dem in dem Polymergel verbliebenen Acrylamid zur Vervoll-
ständigung der Additionsreaktion an die Doppelbindung
während des Zeitraums, in der sie mit dem pulverisierten
Gel in Kontakt kommt und in das Innere desselben eindringt.
25 Der Temperaturanstieg des Gels in einem Trockner dient
natürlich dazu, die Additionsreaktion zu beschleunigen.

Wenn eine alkalische Substanz beim feinen Zerkleinern
des Acrylamidpolymergels mittels der Schneidevorrichtung
30 vom vertikalen Typ verwendet worden ist, erleidet das pul-
verisierte Gel eine Hydrolyse der Polyacrylamidkomponen-
te während des Zeitraums, bis es getrocknet ist. Die Hy-
drolysereaktion des pulverisierten Gels ist innerhalb
eines sehr kurzen Zeitraums erreicht, beispielsweise in-
35 nerhalb von etwa 10 bis etwa 15 min, und deshalb ist die-
se Zeit sehr kurz, verglichen beispielsweise mit der
Hydrolyse von kubischem Polymergel mit einer Größe von

1 5 mm, das etwa 60 bis etwa 90 min benötigt.

In bezug auf den obengenannten Vorteil bei der Hydrolyse betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur 5 Herstellung eines teilweise hydrolysierten Acrylamidpolymeren mit einem hohen Wirkungsgrad.

Bei dem obengenannten Verfahren zur Herstellung eines teilweise hydrolysierten Acrylamidpolymeren werden die 10 Pulverisierung der wässrigen Polymergelstücke und die Hydrolyse des Polymeren durch eine alkalische Substanz gleichzeitig in der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ durchgeführt und daher treten bei dem Verfahren einige Probleme auf, die noch gelöst werden müssen. Wenn beispielsweise eine große Menge einer alkalischen Substanz 15 verwendet wird, um ein teilweise hydrolysiertes Acrylamidpolymeres mit einem verhältnismäßig hohen Hydrolysegrad herzustellen, kommt es vor, daß viel Auflösungswärme der alkalischen Substanz entsteht, so daß die Gelstücke 20 agglomerieren oder nicht ausreichend pulverisiert werden. Der hohe Hydrolysegrad kann auch erreicht werden, indem man die Pulverisierung bei einer erhöhten Temperatur 25 für eine ausreichende Zeitspanne durchführt, der Temperaturanstieg kann jedoch die Pulverisierung behindern und es kann sein, daß wegen eines ausreichenden Zeitbedarfs die Schneidevorrichtungen vom vertikalen Typ in übermäßig vielen Stufen kombiniert werden muß. Außerdem ist es erforderlich, das bei der Hydrolyse gebildete Ammoniakgas aus der 30 Apparatur zu entfernen, ohne es in die Atmosphäre auszutreten zu lassen.

Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Probleme gelöst werden können, wenn ein Acrylamidpolymergel in Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm mittels der obengenannten Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ fein zerteilt wird, der eine alkalische Substanz oder eine Mischung aus der alkalischen 35

1 Substanz und einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder
einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann,
zusammen mit Polymergelstücken mit einer durchschnittli-
chen Teilchengröße von 3 bis 20 mm zugeführt wird, und wenn
5 das fein zerteilte Gel dann mittels eines Schaufelrührers
gemischt wird, dessen Innenwand mit einem Fluor enthalten-
den Copolymeren überzogen ist und der Schaufeln auf einer
Welle aufweist, wobei der Befestigungswinkel der Schaufeln
an der Welle variabel ist.

10

Die Menge der alkalischen Substanz wird festgelegt in
Abhängigkeit von dem gewünschten Hydrolysegrad.

Die Verbindung mit aktivem Wasserstoff und die Verbindung,
15 die aktiven Wasserstoff bilden kann, wirken in der Weise,
daß sie das in dem Polymergel enthaltene restliche Monome-
re herabsetzen, und dadurch kann die alkalische Substanz
in Kombination damit bei der Herstellung der teilweise
hydrolysierten Acrylamidpolymeren verwendet werden. Die
20 Verbindung, die aktiven Wasserstoff aufweist oder aktiven
Wasserstoff bilden kann, wird in der obengenannten Menge
verwendet. Das Verhältnis zwischen der Verbindung und der
alkalischen Substanz unterliegt keinen speziellen Be-
schränkungen und wird festgelegt in Abhängigkeit von den
25 gewünschten Zielen, nämlich der Hydrolyse und der Abnahme
des Gehaltes an restlichen Monomeren.

Die Teilchen eines Acrylamidpolymergels, die aus der ver-
tikalen Schneidevorrichtung gewonnen werden, werden in ei-
30 nem Schaufelrührer einer weiteren Hydrolyse unterworfen.
Die Fig. 10 und 11 zeigen eine Ausführungsform der erfin-
dungsgemäß verwendeten Schaufelrührer. Der Rührer 20 um-
faßt ein Gehäuse, drehbare Wellen 21 und 22 und Flügel 23,
die an den Wellen 21 und 22 befestigt sind. Der Flügel-
35 winkel ist variabel innerhalb des Bereiches von 30 bis
90°, bezogen auf die Welle 21 oder 22, wodurch die Verweil-
zeit variiert werden kann zur Einstellung des Hydrolyse-
grades. Da die in den Rührer 20 eingeführten Gelteilchen

- 1 durch die schaufelförmigen Flügel 23 ausreichend gemischt werden, während sie zum Auslaß des Rührers transportiert werden, dringt die alkalische Substanz oder eine Mischung aus der alkalischen Substanz und der Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder der Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, gleichmäßig und wirksam in das Innere der Gelteilchen ein, wodurch eine gleichmäßige Hydrolyse erzielt wird.
- 10 Die alkalische Substanz oder die Mischung aus der alkalischen Substanz und der Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder der Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, wird in der Regel der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zusammen mit Polymergelstücken beim Pulverisieren der 15 Gelstücke zugesetzt, sie kann aber auch dem Schaufelrührer ohne Zugabe zu der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zugesetzt werden oder sie kann in Portionen in geeigneten Mengen aufgeteilt und der Schneidevorrichtung und dem Rührer zugesetzt werden. Wenn ein hoher Hydrolysegrad 20 erwünscht ist, ist es vom Standpunkt der Erhöhung des Pulverisierungswirkungsgrades aus betrachtet bevorzugt, sie in zwei Portionen zu unterteilen, beispielsweise in zwei Hälften, und diese sowohl der Schneidevorrichtung als auch dem Rührer zuzusetzen.
- 25 Vorzugsweise ist der Schaufelrührer mit einem Mantel 24 versehen, so daß der Rührer erhitzt oder gekühlt werden kann. So kann beispielsweise heißes Wasser von 60 bis 80°C durch den Mantel geführt werden unter Verwendung einer 30 Einlaßrohrleitung 25 und einer Auslaßrohrleitung 26 für das Mantel-Kühlwasser, so daß die Gelteilchen unter Erwärmung gerührt werden, um die Hydrolyse zu beschleunigen, oder es kann kaltes Wasser hindurchgeführt werden unter Verwendung der Einlaßrohrleitung 27 und der Auslaßrohrleitung 28 für Mantel-Erhitzungsdampf. Wenn der Rührer erhitzt wird, kann die gewünschte Hydrolyse in der Regel 35 innerhalb einer Stunde erzielt werden.

- 1 Das bei der Hydrolyse von Acrylamidpolymeren gebildete Ammoniakgas wird entfernt, beispielsweise durch Absaugen des Gases mit einer an dem Rührer befestigten Rohrleitung und Einleiten desselben in einen mit einer wäßrigen
- 5 Schwefelsäurelösung gefüllten Tank.

Die Innenwand des Rührers muß mit einem Fluor enthaltenden Copolymeren überzogen werden, beispielsweise durch Aufbringen des Copolymeren in Form einer Schicht auf die

- 10 Wand oder durch Befestigen eines Films aus dem Copolymeren an der Wand mit einem Klebstoff oder dgl. Ein bevorzugtes Beispiel für das Fluor enthaltende Copolymer ist ein Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeres.

- 15 Der Copolymerfilm kann ein Film sein, der auf einem Licht reflektierenden Metall, wie Aluminium, abgeschieden wird. Der auf dem Metall abgeschiedene Copolymerfilm wird an der Wand des Rührers so befestigt, daß die Metallschicht mit der Wand in Kontakt kommt. Wenn ein
- 20 Rührer verwendet wird, der mit einem solchen Metall, das mit einem Copolymerfilm beschichtet ist, überzogen ist und die Gelteilchen vom oberen Abschnitt des Rührers her mit ultravioletter Strahlung bestrahlt werden, können die in den Gelteilchen verbleibenden Monomeren wirksam ver-
- 25 ringert werden, weil die Reaktion der Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder der Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, und den restlichen Monomeren deutlich beschleunigt wird, obgleich der genaue Mechanismus noch nicht geklärt ist. Die Bestrahlung mit ultravioletter Strahlung kann erleichtert werden, beispiels-
- 30 weise durch Vorsehen eines Druckglasfensters in einem Teil des oberen Deckels des Rührers oder in einem oberen Abschnitt des Gehäuses des Rührers und durch Vorsehen einer Ultravioletstrahlungsquelle, wie z.B. einer Niederdruck-Quecksilberlampe oder einer Xenonlampe über dem Fenster.
- 35

1 Das teilweise hydrolysierte Polymergel kann, wenn die Gelegenheit dies erfordert, in die Trocknungsstufe eingeführt werden. Das Trocknen wird auf die vorstehend beschriebene Weise durchgeführt. Auch kann, wenn dies erforderlich ist, eine weitere Pulverisierung oder Verarbeitung der nassen (feuchten) Gelteilchen oder des erhaltenen trockenen Pulvers durchgeführt werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Alle darin angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Es sei darauf hingewiesen, daß die darin gemachten Angaben in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Beispiel 1

20 Ein Polymerisationsgefäß, das mit einem Mantel ausgestattet war (ein kastenförmiges Gefäß mit einer Länge von 200 mm, einer Breite von 300 mm und einer Höhe von 50 mm und ohne oberen Deckel), wurde in eine kastenförmige, mit Stickstoffgas gefüllte kleine Kammer eingeführt.

25 Eine wäßrige Lösung von 150 g Acrylamid, 38 g Acrylsäure und 20 g Natriumhydroxid, gelöst in 275 g entmineralisiertem Wasser, wurde mit Stickstoffgas in einem zylindrischen 1 l-Entgasungsgefäß entgast, um den gelösten Sauerstoff daraus zu entfernen. Zu der wäßrigen Monomerlösung wurden 30 dann 5 ml einer 5 %igen wäßrigen Kaliumpersulfatlösung und 5 ml einer 5 %igen wäßrigen Natriumsulfatlösung zugegeben. Nach mehrminütigem Entgasen mit Stickstoffgas wurde die wäßrige Lösung in das Polymerisationsgefäß eingeführt und die Polymerisation wurde gestartet, während Wasser von 25°C durch den Mantel fließen gelassen wurde. Nach 35 etwa 10 min wurde festgestellt, daß die Viskosität der wäßrigen Monomerlösung allmählich anstieg. Die wäßrige

1 Monomerlösung zeigte 15 min nach der Start der Polymerisation einen leicht fließfähigen Zustand. Die Reaktionsmischung ging etwa 2 h nach dem Start der Polymerisation in ein hartes Gel über. Die Dicke des Polymergeles betrug 5 etwa 8 mm.

Das erhaltene Polymergegel wurde dann in eine Brechvorrichtung eingeführt, wie sie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt ist, mit einer Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ, einer 10 fixierten Schneideklinge 2 und einer drehbaren Schneidevorrichtung, die mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 100 UpM drehbar war. In der Walzenschneidevorrichtung betrug die Breite der ringförmigen Erhebungen (Vorsprünge) und der ringförmigen Rillen (Ausnehmungen) 5 mm, die Tiefe der 15 Rillen betrug 15 mm, die Höhe der Vorsprünge betrug 14 mm und die Tiefe X_3 des eingreifenden Abschnitts betrug 7 mm. Die Breite des Schlitzes zwischen der fixierten Schneideklinge 2 und der Schneide 1 der drehbaren Schneideeinrichtung betrug 0,3 mm. Das Polymergegel wurde bei 20°C zu kubischen Stücken mit einer Größe von etwa 3 mm x 8 mm x 5 mm zerbrochen durch Drehen der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 30 cm/min und Einstellung der Anzahl der Umdrehungen der drehbaren Schneidevorrichtung. Das Zerbrechen wurde durchgeführt unter 20 geringem Kleben der kubischen Gelstücke aneinander.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Extrusion des in Beispiel 1 erhaltenen 30 Polymergeles mittels eines kleinen Fleischwolfs versucht, es war jedoch unmöglich, den Wolf zu drehen, weil das Gel hart war.

Auf die Oberfläche des Polymergeles wurde Polyethylenglykol (Molekulargewicht 600) in einer Menge von etwa 1 % aufgebracht und die Extrusion wurde erneut versucht. Die Extrusion war mit Schwierigkeiten durchführbar. Das erhaltene 35

1 Gel lag in Form eines Stranges vor und die Teilchen klebten im verdrillten Zustand aneinander. Es wurde somit gefunden, daß das Polymergel durch Reibungswärme und mechanische Kräfte abgebaut (verschlechtert) wurde.

5

Beispiel 2

Nach dem Einstellen von 500 g einer 80 %igen wässrigen Lösung von N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylatchlorid auf 10 pH 4 mit einer 10 %igen wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung wurde das Gesamtgewicht derselben mit destilliertem Wasser auf 565 g eingestellt.

Die Polymerisation wurde auf die gleiche Weise wie in 15 Beispiel 1 durchgeführt, wobei diesmal jedoch die oben- genannte wässrige Monomerlösung verwendet wurde. Das erhaltenen Polymergel war ein hartes Gel mit einer Dicke von 9,4 mm.

20 Das auf diese Weise erhaltene Polymergel wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zu kubischen Stücken einer Größe von 3 mm x 8 mm x 5 mm zerkleinert, wobei dies- mal jedoch die Breite des Schlitzes zwischen der fixier- ten Schneideklinge 2 und der sich drehenden Schneideklinge 25 1 0,5 mm betrug. Das Zerkleinern war leicht.

Vergleichsbeispiel 2

Das in Beispiel 2 erhaltene Polymergel wurde in einen 30 kleinen Fleischwolf eingeführt, das Zerkleinern (Zerbre- chen) war jedoch unmöglich, weil das Gel zu hart war und schlecht erfaßt werden konnte.

Beispiel 3

35 Ein endloses Band aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von 3000 mm, dessen Ober-

1 fläche mit einem TFE/Ethylen-Copolymeren (Filmdicke 50 µm) überzogen war, und dessen Rückseite mit kaltem oder heißem Wasser besprüht werden konnte, wurde als beweglicher Träger in einer mit Stickstoffgas gefüllten Kammer 5 installiert. Das Band wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 30 mm/min bewegt und es wurde Wasser von 25°C auf die Rückseite des Bandes aufgesprüht.

Etwa 30 l einer 75 %igen wäßrigen Lösung von N,N,N-Trime-
10 thylammoniummethacrylatchlorid, die mit einer 10 %igen wäßrigen Chlorwasserstoffsäurelösung auf pH 4 eingestellt worden war, wurden mit Stickstoffgas gründlich entgast und mit einer konstanten Rate von 10 l/h an einem Ende des Bandes auf das sich bewegende Band aufgegeben.

15 Andererseits wurden jeweils eine 5 %ige wäßrige Kaliumpersulfatlösung und eine 5 %ige wäßrige Natriumsulfitlösung als Polymerisationsinitiator mit einer Rate von 70 ml/h aus 5 l-Zwischenlagerungstanks, die mit einem Rührer ausgestattet und über dem Band installiert waren, zugeführt.
20

Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung auf dem sich bewegenden Band der Polymerisation unterworfen wurde, 100 min, die 25 Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem sich bewegenden Band betrug etwa 12 mm und die für die Polymerisation erforderliche Gesamtzeit betrug 2 h.

Ein Polymeres in Form einer Folie mit einer Dicke von etwa 12 mm wurde am anderen Ende des endlosen Bandes 30 120 min nach Beginn der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung erhalten. Die gebildete Polymerfolie ließ sich von der Bandoberfläche durch menschliche Kraft leicht abziehen und es war eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h möglich. Die Temperatur des erhaltenen Polymergels betrug etwa 28°C.
35

Die von dem Ende des endlosen Bandes kontinuierlich abge-

- 1 nommene Polymerfolie wurde kontinuierlich der Brechvorrichtung zugeführt und auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zerbrochen, wobei diesmal jedoch die Schlitzbreite zwischen der fixierten Schneidekante und der sich drehenden Schneidekante 0,5 mm betrug. Kubische Gelstücke mit einer Größe von etwa 5 mm x 12 mm x 5 mm wurden kontinuierlich entnommen, wobei die Gelstücke nur wenig aneinander klebten.
- 10 Wenn die Gelfolie unter Einblasen von kalter Luft von etwa 15°C in die Beschickungsöffnung der Brechvorrichtung zerbrochen (zerkleinert) wurde, wurde das zerbrochene (zerkleinerte) Gel hart und es entstand kaum Reibungswärme in der Brechvorrichtung, so daß der Wirkungsgrad deutlich verbessert war.

Beispiel 4

Ein mit Aluminium beschichteter Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymerfilm wurde an der Oberfläche eines endlosen Bandes aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von 3000 mm so befestigt, daß die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in Kontakt kam. Das endlose Band wurde auf einen beweglichen Träger in einer mit Stickstoffgas gefüllten Kammer aufgelegt, während Sprüher so angeordnet wurden, daß heißes Wasser oder kältes Wasser auf die Rückseite des endlosen Bandes aufgesprührt werden konnten. Das endlose Band wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min betrieben und es wurde Wasser von 15°C nach oben auf das Band aufgesprührt. Über dem endlosen Band wurden Niederdruck-Quecksilberlampen als Ultraviolettstrahlungsquelle angeordnet, so daß die Intensität der Ultraviolettbestrahlung an der Bandoberfläche 50 W/m² betrug.

- 1 Etwa 40 l einer 75 %igen wäßrigen Lösung von N,N,N-Tri-
thylaminoethylmethacrylat, die mit einer 10 %igen wäßri-
gen Chlorwasserstoffsäurelösung auf pH 4 eingestellt worden
war, wurden mit Stickstoffgas gründlich entgast und mit
5 einer konstanten Rate von 13,5 l/h auf ein Ende des sich
bewegenden Bandes aufgegeben.

Andererseits wurde eine 5 %ige Methanolösung von Benzoin-
isopropyläther als Polymerisationsinitiator mit einer
10 Rate von 30 ml/h aus einem 5 l-Zwischenlagerungsbehälter
zugegeben, der mit einem Rührer ausgestattet war und
über dem Band angeordnet war. Die Initiatorlösung und die
Monomerlösung wurden gleichmäßig miteinander gemischt
und dem Band zugeführt, um die Photopolymerisation durch
15 Ultraviolettbestrahlung durchzuführen.

Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, in-
nerhalb der die Polymerlösung mit ultravioletten Strahlen
auf dem sich bewegenden Band bestrahlt wurde, 30 min und
20 die Dicke der Schicht der zugeführten Monomerlösung be-
trug etwa 5 mm.

Am anderen Ende des Bandes wurde 30 min nach Beginn der
Zuführung der Monomerlösung eine Folie aus dem gebildeten
25 Polymeren mit einer Dicke von 5 mm erhalten. Die gebil-
dete Polymerfolie konnte durch menschliche Kraft von der
Oberfläche des Bandes leicht abgezogen werden und es war
eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h möglich.
Die Temperatur des erhaltenen Polymergeles betrug 20°C.

30 Die von dem Ende des Bandes kontinuierlich abgenommene
Polymergefolie wurde kontinuierlich in eine Brechvorrich-
tung eingeführt, wie sie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt
ist, mit einer Breite der ringförmigen Vorsprünge (Erhe-
35 bungen) und Rillen (Ausnehmungen) von 5 mm, einer Tiefe
der Rille von 15 mm und einer Höhe des Vorsprungs von
14 mm und einer drehbaren Schneidevorrichtung, die mit

1 einer Geschwindigkeit von 20 bis 100 UpM drehbar war.
Die Breite des Schlitzes zwischen der fixierten Schneide-
klinge 2 und der drehbaren Schneideklinge 1 betrug 0,5 mm.
Das Polymergel wurde durch Drehen der Schneidevorrich-
5 tung vom Walzen-Typ mit einer Oberflächengeschwindigkeit
von 100 mm/min und Einstellen der Anzahl der Drehungen
der drehbaren Schneidevorrichtung zerbrochen (zerkleinert).
Aus dem Auslaß der Brechvorrichtung wurden kontinuierlich
kubische Polymergeleteilchen mit einer Größe von etwa 3 mm x
10 5 mm x 5 mm erhalten, ohne daß sie aneinander klebten.

Beispiel 5

15 Eine wäßrige Lösung von 200 g Acrylamid, gelöst in 275 g
entmineralisiertem Wasser, wurde einer Entgasung und
Polymerisation auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1
unterworfen. Die Polymerisation begann etwa 10 min nach
dem Starten der Polymerisation und die Viskosität der
Lösung nahm allmählich zu. Die Lösung wies 15 min nach
20 dem Beginn der Polymerisation einen leicht fließfähigen
Zustand auf. Die Reaktionsmischung wurde etwa 2 h nach
Beginn der Polymerisation zu einem harten Gel. Die Dicke
des Gels betrug etwa 8 mm.

25 Das erhaltene Polymergel wurde auf die gleiche Weise wie
in Beispiel 1 zu kubischen Teilchen zerbrochen (zerklei-
nert), wobei diesmal jedoch die Tiefe X_3 des Eingriffs
12 mm betrug und die Oberflächengeschwindigkeit der sich
drehenden Schneidevorrichtung 10,5 cm/min betrug. Die
30 Größe der dabei erhaltenen kubischen Teilchen betrug
etwa 3 mm x 8 mm x 3 mm.

35 Die erhaltenen kubischen Teilchen wurden dann in eine
Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, wie sie in den
Fig. 6 bis 8 dargestellt ist, mit einem Sieb (Gitter)
14 mit einem Durchmesser der Sieboffnung von 3 mm einge-
führt, in dem die Teilchen von der Eintrittsöffnung ent-
lang der Welle 15 nach unten fallen gelassen wurden,
während kalte Luft von etwa 15°C durch die vertikale

- 1 Schneidevorrichtung geleitet wurde. Die erhaltenen Teilchen wurden mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ mit einem Sieb (Gitter) 14 mit einem Durchmesser der Sieböffnung von 2 mm und danach mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ mit einem Sieb (Gitter) 14 mit einem Durchmesser der Sieböffnung von 1 mm weiter pulverisiert, wobei Teilchen mit einer Größe von etwa 1 mm erhalten wurden.
- 10 Die Polymergelteilchen mit einer Größe von etwa 1 mm wurden etwa 25 min lang mittels Heißluft von 80°C getrocknet, wobei man ein trockenes Pulver mit einer einheitlichen Teilchengröße erhielt. Das Pulver hatte eine Grundviskosität (intrinsic viscosity) von 23 dl/g und konnte eine wässrige Lösung ergeben, die kein in Wasser unlösliches Material enthielt und als Ausflockungsmittel brauchbar war.

Vergleichsbeispiel 3

- 20 Die kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe von 3 mm x 3 mm x 3 mm, wie sie in Beispiel 5 erhalten wurden waren, wurden mittels Heißluft von 80°C getrocknet. Es dauerte etwa 60 min zur Herabsetzung des Wassergehaltes auf weniger als 10 %.

Die erhaltenen trockenen kubischen Teilchen wurden dann in einer Fitz-Mühle mit einem Sieb mit einem Durchmesser der Sieböffnung von etwa 1 mm pulverisiert. Es wurde ein sehr feines Pulver gebildet (etwa 3,43 %), das ein Sieb mit einer Sieböffnung von 0,15 mm (100 mesh) passierte, und die Staubbildung war beträchtlich. Das erhaltene Pulver hatte eine Grundviskosität von 21,5 dl/g.

Beispiel 6

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde wiederholt zur Herstellung von kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe

1 von etwa 5 mm x 12 mm x 5 mm.

Die erhaltenen kubischen Teilchen wurden dann mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei man 5 Polymergelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm erhielt. Die auf diese Weise erhaltenen Teilchen wurden mittels eines Durchflußtrockners vom Bandtyp bei 80°C getrocknet. Nach etwa 15 min erhielt 10 man ein trockenes Pulver mit einem Wassergehalt von weniger als 10 %.

Das erhaltene trockene Pulver hatte eine Grundviskosität von 7,0 dl/g und war in Wasser vollständig löslich.

15

Beispiel 7

Die in Beispiel 6 erhaltenen kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe von etwa 5 mm x 12 mm x 5 mm wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 ohne 20 Pulverisieren getrocknet. Es waren etwa 40 min erforderlich zum Trocknen bis auf einen Wassergehalt von weniger als 10 %. Die erhaltenen trockenen Teilchen wiesen eine Grundviskosität von 6,8 dl/g auf.

25

Beispiel 8

Die Polymerisations- und Zerkleinerungsverfahren des Beispiels 4 wurden wiederholt zur Herstellung von kubischen 30 Polymergelteilchen mit einer Größe von 3 mm x 5 mm x 5 mm.

Die erhaltenen kubischen Teilchen wurden dann mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei man Teilchen 35 mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm erhielt. Die erhaltenen Teilchen wurden mittels eines Durchflußtrockners vom Band-Typ bei 80°C getrocknet.

1 Nach etwa 13 min erhielt man ein trockenes Pulver mit einem Wassergehalt von weniger als 10 %.

Das erhaltene trockene Pulver enthielt kein in Wasser 5 unlösliches Material und wies eine Grundviskosität von 7,8 dl/g auf.

Beispiel 9

10 Die in Beispiel 8 erhaltenen kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe von etwa 3 mm x 5 mm x 5 mm wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 8 getrocknet ohne Pulverisierung mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ. Nach etwa 35 Minuten war der Wasser- 15 gehalt auf weniger als 10 % gesunken. Die erhaltenen trockenen Teilchen hatten eine Grundviskosität von 7,5 dl/g.

Beispiel 10

20 Das Polymerisationsverfahren des Beispiels 3 wurde wiederholt, wobei diesmal Polyoxyethylen-distyrolirter-Phenyläther (HLB 10) der wäßrigen Monomerlösung von N,N,N-Tri-methylaminoethylmethacrylatchlorid in einer Menge von 0,1 25 %, bezogen auf das Monomere, zugesetzt wurde, und es wurde ein bewegliches Band mit einem TFE/Ethylen-Copolymer-Überzug auf seiner Oberfläche verwendet. Die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wurde, betrug 120 min, und die 30 Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 12 mm. Die bei der Polymerisation erforderliche Gesamtzeit betrug 2 h.

An einem Ende des sich bewegenden Bandes wurde 120 Minuten 35 nach Beginn der Zuführung der Monomerlösung ein folienartiges Polymergel mit einer Dicke von etwa 12 mm erhalten. Die gebildete Polymerfolie lag in einem solchen Zustand vor,

- 1 daß sie von der Bandoberfläche von Hand leicht abgezogen werden konnte. Es wurde versucht, die Polymergelfolie kontinuierlich von der Bandoberfläche abzuziehen, indem man dafür sorgte, daß die Folie zwischen einem Paar Walzen-5 schneidern 3 und 4, wie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt, ergriffen wurde. Das kontinuierliche Abziehen war möglich.

Beispiel 11

- 10 Ein auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestelltes folienartiges Gel wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zerbrochen (zerkleinert), wobei diesmal jedoch die Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ eine Breite des Vorsprungs (Erhebung) und der Rille (Ausnehmung) von 4 mm, 15 eine Tiefe der Rille von 10 mm, eine Höhe des Vorsprungs von 10 mm und eine Tiefe des Eingriffs von 7 mm hatte, zur Herstellung von kubischen Teilchen mit einer Größe von etwa 3 mm x 4 mm x 3 mm.
- 20 Die kubischen Teilchen wurden dann in drei Stufen mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei diesmal eine Aufschlämmung von 20 g Natriumhydroxid-Flocken und 3 g Natriumsulfit in 20 g Wasser allmählich der Schneidevor-25 rrichtung vom vertikalen Typ in der ersten Pulverisierungsstufe zugegeben wurden. Die Summe der durchschnittlichen Verweilzeiten der Teilchen in dem Raum C der in der ersten, der zweiten und dritten Stufe verwendeten Schneidevorrichtungen betrug etwa 21 min. Das auf diese Weise pulverisierte Polymergel hatte eine einheitliche Teilchengröße von 30 etwa 1 mm.

Die erhaltenen Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm wurden mittels heißer Luft von 80°C getrocknet. Nach 30 min wurde ein Pulver mit einem Wassergehalt von weniger als 10 % und einer einheitlichen Teilchen-35 grösse erhalten. Das Pulver hatte eine Grundviskosität von

1 25 dl/g und etwa 20 Mol-% der Acrylamidkomponente in dem
Polymeren waren hydrolysiert. Der Gehalt an restlichem
Acrylamid in dem Pulver betrug 0,038 %, während die zu
pulverisierenden kubischen Polymergelteilchen etwa 1,8 %
5 des restlichen Acrylamids, bezogen auf das Feststoffma-
terial, enthielten.

Das Pulver war in Wasser vollständig löslich und in einer
0,1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers war kein in Wasser
10 unlösliches Material zu erkennen.

Beispiel 12

Es wurde die gleiche Polymerisationsvorrichtung wie in
15 Beispiel 4 verwendet. Etwa 40 l einer 40 %igen wäßrigen
Lösung von Acrylamid, die mit einer 10 %igen wäßrigen
Natriumhydroxidlösung auf pH 8 eingestellt und mit Stick-
stoffgas gründlich entgast worden war, wurden in einer
konstanten Rate von 13,5 l/h einem Ende des sich bewegen-
20 den Bandes aus rostfreiem Stahl mit einem auf Aluminium
abgeschiedenen TFE/Ethylen-Copolymerüberzug zugeführt.
Eine 5 %ige Methanolösung von Benzoinisopropyläther-
Initiator wurde in einer Rate von 30 ml/h eingeführt,
während sie mit der wäßrigen Monomerlösung gleichmäßig
25 gemischt wurde, zur Durchführung der Photopolymerisation
durch ultraviolette Bestrahlung. Unter den obengenannten
Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlö-
sung mit ultravioletten Strahlen auf dem sich bewegenden
Band bestrahlt wurde, 30 min, und die Dicke der Schicht
30 der zugeführten Monomerlösung betrug etwa 5 mm. Es wurde
ein folienartiges Polymergel einer Dicke von etwa 5 mm
am anderen Ende des Bandes 30 min nach Beginn der Zufüh-
rung der Monomerlösung erhalten. Die gebildete Polymer-
folie lag in einem Zustand vor, in dem sie leicht von
35 Hand von dem Band abgezogen werden konnte, und die kon-
tinuierliche Polymerisation für etwa 3 h war möglich.
Die Temperatur des erhaltenen Polymergels betrug etwa
20°C.

1 Das kontinuierlich am Ende des Bandes erhaltene Polymergel wurde mittels der Schneidevorrichtung vom Walzentyp in kubische Stücke mit einer Größe von etwa 3 mm x 5 mm x 3 mm zerbrochen und dann mittels der Schneidevorrichtung vom

5 vertikalen Typ zu Teilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei diesmal eine Aufschlämmung (spezifisches Gewicht 1,51) von 2 kg Natriumhydroxidflocken und 0,27 kg Natriumsulfit in 2,27 kg reinem Wasser in die Schneidevorrichtung vom

10 vertikalen Typ in der ersten Stufe in einer Rate von 1,0 l/h eingeführt wurde. Die Summe der durchschnittlichen Verweilzeiten der Teilchen in dem Raum C der vertikalen Schneidevorrichtungen betrug etwa 30 min.

15 Die Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm wurden mittels eines Durchflußtrockners vom Bandtyp bei 80°C getrocknet. Nach etwa 20 min wurde ein Pulver mit einem Wassergehalt von weniger als 10 % erhalten. Das erhaltene Pulver hatte eine Grundviskosität von 24 dl/g,

20 einen Hydrolysegrad von etwa 20 Mol-%, einen Gehalt an restlichem Acrylamid von 0,047 %. In einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers war kein unlösliches Material zu erkennen.

25 Beispiel 13

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 12 wurde ein Polymergel hergestellt, wobei diesmal eine 60 %ige wäßrige Lösung (spezifisches Gewicht 1,11), bestehend aus 20 kg einer

30 50 %igen wäßrigen Acrylamidlösung, 25 kg einer 80 %igen wäßrigen N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylatchloridlösung und 5 kg reinem Wasser, anstelle einer 40 %igen wäßrigen Acrylamidlösung verwendet wurde.

35 Die erhaltene Polymergelfolie mit einer Dicke von 5,0 mm wurde kontinuierlichen der Schneidevorrichtung vom Walzentyp, wie sie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt ist, zugeführt,

1 um sie zu kubischen Teilchen mit einer Größe von etwa
3 mm x 5 mm x 3 mm zu zerbrechen (zu zerkleinern).
Die kubischen Gelteilchen wurden dann in eine Schneidevor-
richtung vom vertikalen Typ, wie sie in den Fig. 6 bis 8
5 dargestellt ist, die mit einem Sieb mit einem Durchmesser
der Sieböffnung von etwa 3 mm ausgestattet war, eingeführt,
während kalte Luft von etwa 15°C hindurchgeleitet wurde und
eine 30 %ige wäßrige Aufschlammung von Natriumhydrogen-
sulfit in einer Rate von 0,12 l/h eingeführt wurde. Die
10 erhaltenen Teilchen wurden mittels der vertikalen Schnei-
devorrichtung mit einem Sieb mit einem Durchmesser der
Sieböffnung von etwa 2 mm und mit einer vertikalen Schnei-
devorrichtung mit einem Sieb mit einem Durchmesser der
Sieböffnung von etwa 1 mm in der genannten Reihenfolge
15 pulverisiert. Die Summe der durchschnittlichen Verweilzei-
ten der Teilchen in dem Raum C der Schneidevorrichtung
betrug etwa 30 min.

Die erhaltenen Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße
20 von etwa 1 mm wurden bei 80°C mittels eines Heißluft-
trockners getrocknet. Nach 20 min erhielt man ein Pulver
mit einem Wassergehalt von weniger als 10 %.

Das erhaltene Pulver hatte eine Grundviskosität von 8,5
25 dl/g und einen Gehalt an restlichem Acrylamid von 0,065 %.
Der Gehalt an N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylat-
chlorid-Einheiten in dem Polymeren betrug 40 Mol-%. In
einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers war kein in
Wasser unlösliches Material zu erkennen.

30

Beispiel 14

In 500 g entmineralisiertem Wasser wurden 400 g Acryl-
amid gelöst und in der dabei erhaltenen wäßrigen Monomer-
35 lösung wurden 20 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von
Kaliumpersulfat, 5 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von
Natriumhydrogensulfit und 1 g Natriumdioctylsulfosuccinat

1 gelöst. Die Gesamtmenge der wäßrigen Lösung wurde dann mit entmineralisiertem Wasser auf 1000 g eingestellt. Die wäßrige Lösung wurde in ein Entgasungsgefäß eingeführt und durch die Lösung wurde Stickstoffgas geleitet, um den 5 gelösten Sauerstoff daraus zu entfernen. Die Polymerisation wurde in einem kastenförmigen Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl mit einer Länge von 100 mm, einer Breite von 100 mm und einer Höhe von 150 mm bei einer Atmosphärentemperatur von 30°C 3 h lang durchgeführt.

10

Das erhaltene Polymere lag in Form eines hochelastischen Gels vor. Die Masse des Polymergels wurde zu Teilchen mit einer Teilchengröße von etwa 5 mm mittels eines elektrischen Fleischwolfes gemahlen. Die groben Teilchen wurden 15 dann in drei Stufen mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, wie sie in den Fig. 6 bis 8 dargestellt ist, pulverisiert. In der ersten Stufe wurde ein Sieb 14 mit einem Durchmesser der Sieboffnung von 3 mm verwendet und die Gelteilchen wurden in die Schneidevorrichtung 20 vom vertikalen Typ zusammen mit 55 g Natriumhydroxidteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 mm eingeführt. Die Gesamtkontaktzeit der Gelteilchen und des Natriumhydroxids betrug 15 min. In der zweiten und in der dritten Stufe wurde ein Sieb mit einem Durchmesser der 25 Sieboffnung von 1,5 mm bzw. ein Sieb mit einem Durchmesser der Sieboffnung von 0,8 mm verwendet. Die schließlich erhaltenen Polymergelteilchen wiesen eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 0,8 mm auf.

30 Die auf diese Weise erhaltenen Teilchen wurden etwa 30 min lang in einem Schaufelrührer mit der in den Fig. 10 und 11 dargestellten Struktur gemischt und dann bei 80°C mittels eines Heißlufttrockners getrocknet, wobei man ein Pulver mit einem Wassergehalt von 8,3 % erhielt.

35 Das erhaltene pulverförmige Polyacrylamid wies einen Hydrolysegrad von etwa 25 Mol-% und eine Grundviskosität

1 von 23 dl/g in 1 N NaCl auf. Es war in Wasser vollständig löslich und es war kein in Wasser unlösliches Material zu erkennen. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem Polymerpulver betrug 0,18 %.

5

Beispiel 15

Das Verfahren des Beispiels 14 wurde wiederholt, wobei diesmal 5 g Natriumsulfitpulver mit Natriumhydroxidteilchen versetzt wurden. Das erhaltene pulverförmige Polyacrylamid wies einen Wassergehalt von 8,0 %, einen Hydrolysegrad von etwa 22 Mol-% und eine Grundviskosität von 22,5 dl/g in 1 N NaCl auf. Das pulverförmige Polymere war in Wasser vollständig löslich und es wurde kein 10 in Wasser unlösliches Material festgestellt. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem pulverförmigen Polymeren 15 betrug 0,03 %.

20

Das Verfahren des Beispiels 12 wurde wiederholt, wobei diesmal eine Aufschämmung (spezifisches Gewicht 1,55) von 4 g Natriumhydroxidflocken, 0,3 kg Natriumsulfit in 4,3 kg reinem Wasser der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ in der ersten Pulverisierungsstufe in einer Rate 25 von 1,85 l/h zugesetzt wurde.

30

Die erhaltenen Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm, die Natriumhydroxid und Natriumsulfit enthielten, wurden bei 50°C unter Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe in einem Schaufelrührer mit der in den Fig. 10 und 11 dargestellten Struktur, der mit einem TFE/Ethylen-Copolymerfilm mit einer Aluminiumabscheidungsschicht auf der rückwärtigen Oberfläche 35 überzogen war, gemischt. Die durchschnittliche Verweilzeit in dem Rührer betrug etwa 30 min. Die Teilchen wurden dann etwa 30 min lang mittels eines Durchflußtrock-

1 ners vom Band-Typ bei 80°C getrocknet.

Das erhaltene pulverförmige Polyacrylamid wies einen Wassergehalt von 8,5 %, eine Grundviskosität von 25,5 dl/g 5 in 1 N NaCl und einen Hydrolysegrad von etwa 45 Mol-% auf. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem Pulver betrug 0,024 %. In einer 1 %igen wässrigen Lösung des Pulvers wurde kein in Wasser unlösliches Material festgestellt.

10

Zusätzlich zu den in den obigen Beispielen genannten Komponenten können erfindungsgemäß auch andere Komponenten, wie sie in der Beschreibung angegeben werden sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse 15 erhalten werden.

20

25

30

35

Nummer: 35 39 385
Int. Cl. 4: B 29 B 11/02
Anmeldetag: 6. November 1985
Offenlegungstag: 15. Mai 1986

- 59 -

FIG. 2

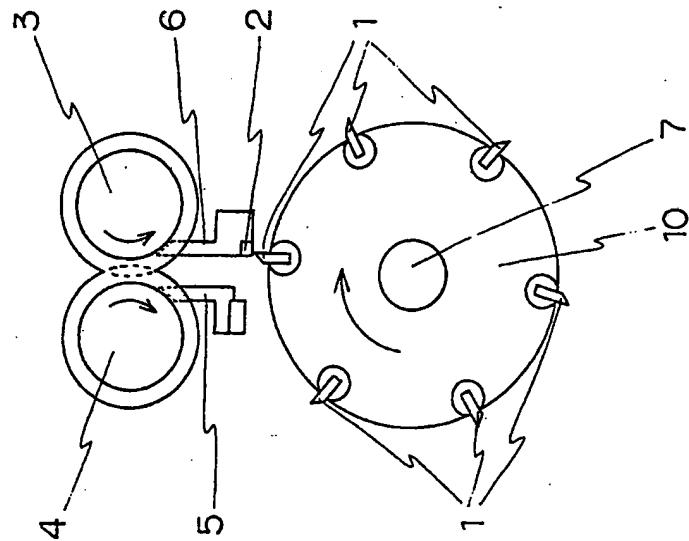
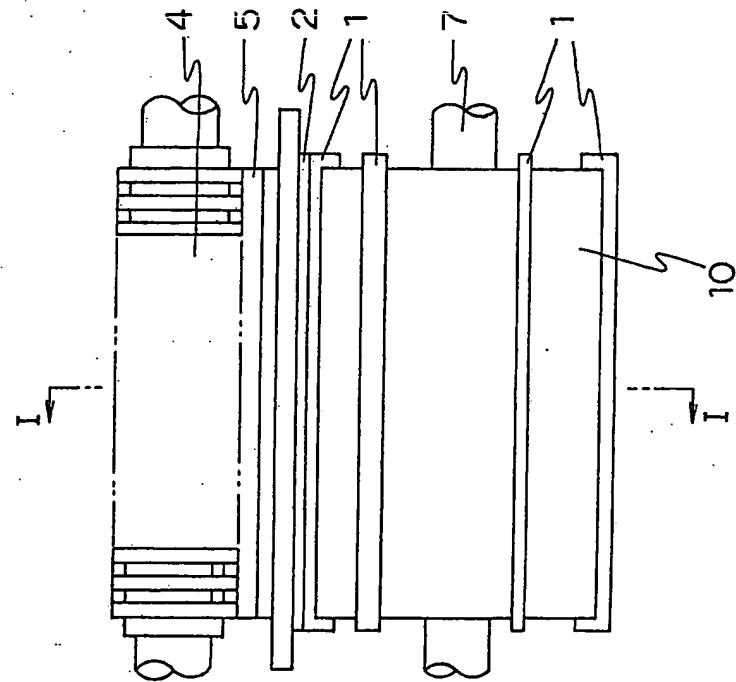


FIG. 1



OR. 11-03

-55-

3539385

FIG. 3

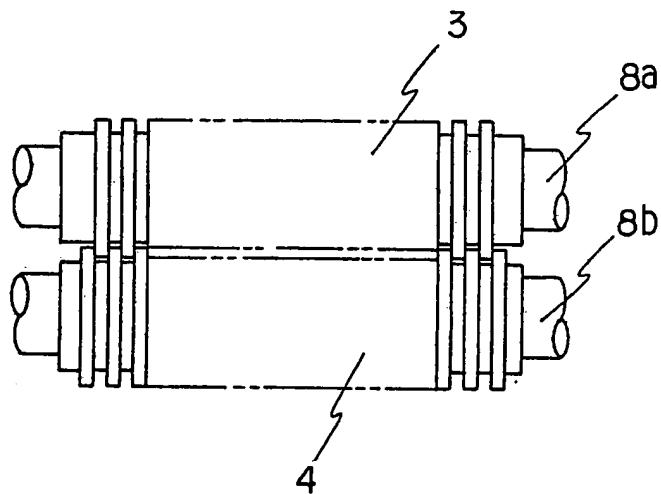


FIG. 4

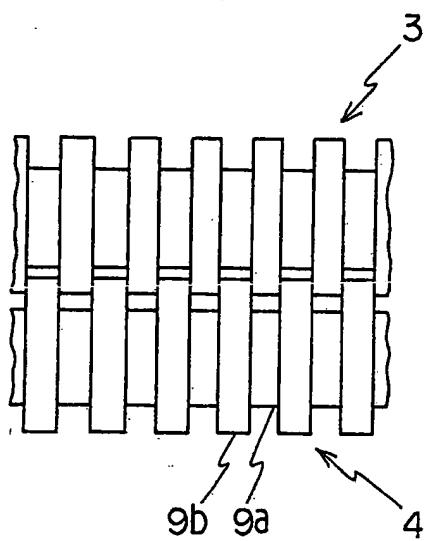


FIG. 5

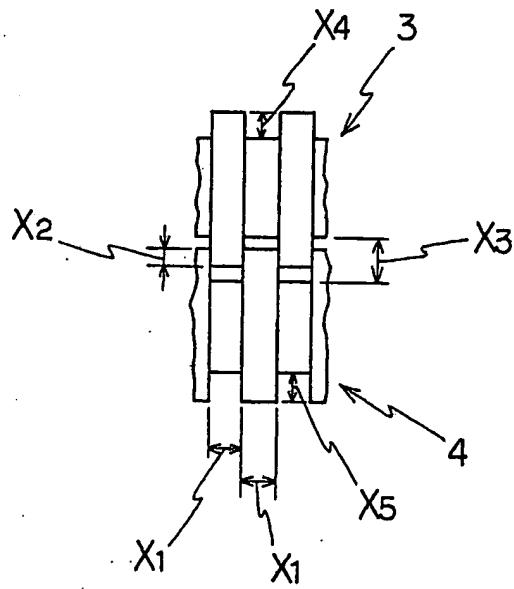


FIG. 6

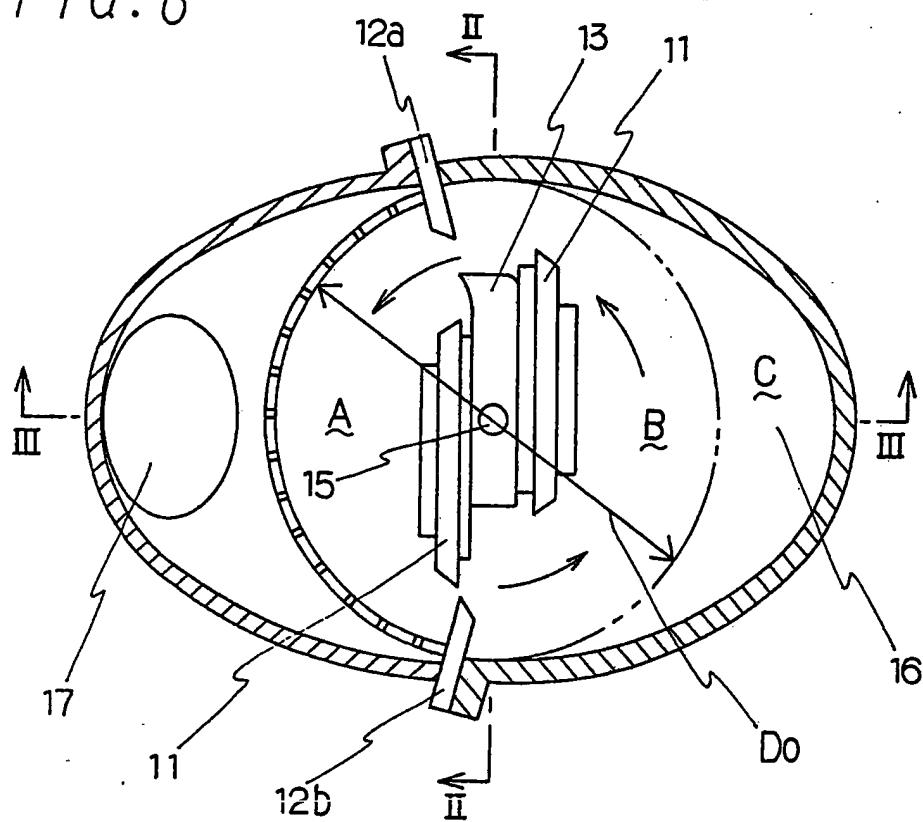
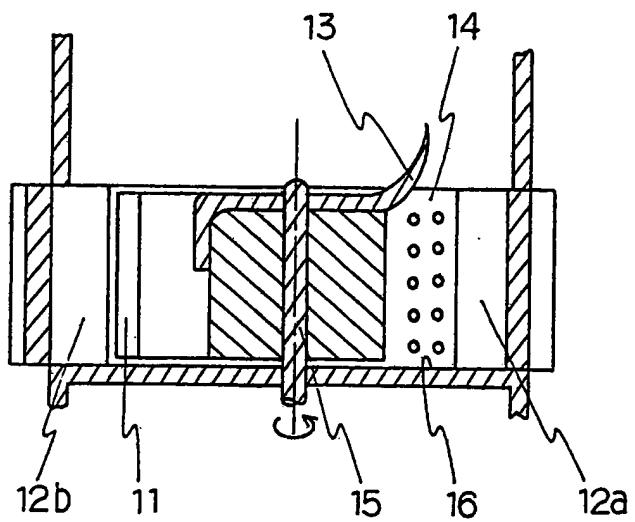


FIG. 7



3539385

-57-

FIG. 8

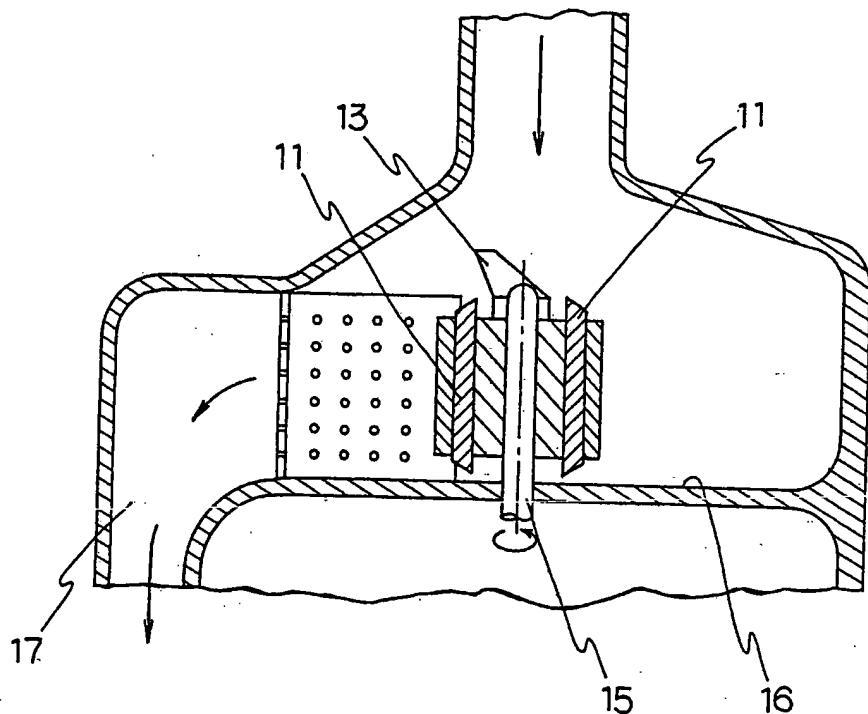
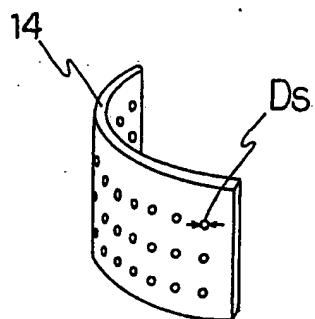


FIG. 9



3539385

- 58 -

FIG. 10

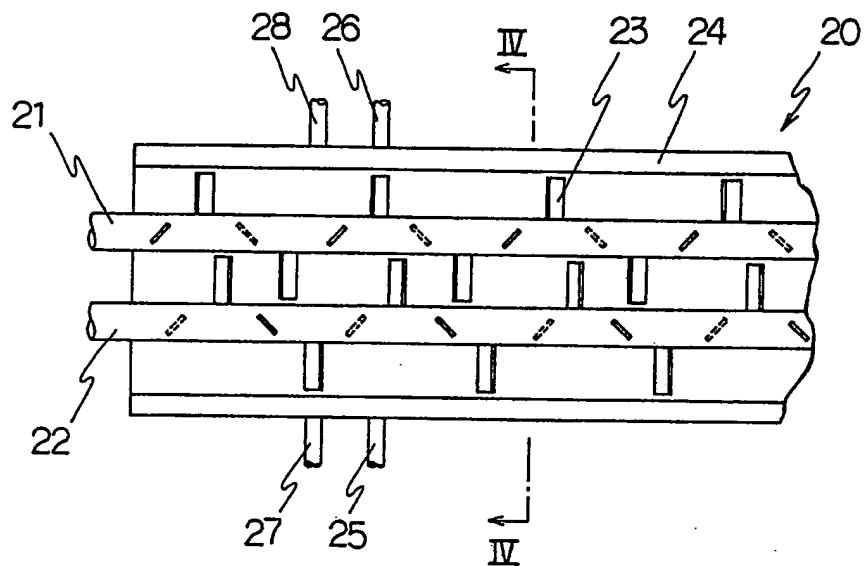


FIG. 11

